

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Adunanza delle due Classi, del 6 giugno 1908.

P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — Iodurazione della metanitroanilina mediante ioduro e iodato potassico. Nota del Socio G. KÖRNER e del dott. BELASIO.

La iodurazione di meta- e paranitranilina fu tentata pei primi da Michael und Norton (Ber. 11. 112), che accertarono la formazione simultanea di due prodotti iodurati senza però poterli isolare.

Brennans (C. R. 138, p. 1503), allo scopo di ottenere alcuni nuovi iodonitrofenoli, continuò lo studio dei prodotti di iodurazione delle tre nitroaniline iodurandole in soluzione acetica con cloruro di iodio.

Noi riprendemmo l'argomento occupandoci in special modo dei prodotti di iodurazione della metanitranilina.

Come mezzo iodurante impiegammo ioduro e iodato potassico; e, precisamente, lasciammo cadere una soluzione di iodio in potassa sopra metanitranilina sciolta in acido cloridrico diluito.

Gr. 10 di metanitranilina vennero sciolti in cc. 100 di acido cloridrico, e si versarono in una soluzione di gr. 5 di iodato potassico in un litro di acqua. Dopo aver riscaldato a circa 80-90°, si aggiunsero a poco a poco ed agitando energicamente gr. 9 di iodio sciolti in cc. 10 di potassa al 25 % ⁽¹⁾.

Versando in molta acqua fredda si separarono, dopo qualche tempo, dei fiocchi giallo-bruni che vennero raccolti ed essicati. Sciolti nel doppio del

⁽¹⁾ La quantità di iodio teoricamente calcolata per introdurre un atomo di iodio sarebbe gr. 8.19 per gr. 10 di metanitranilina. Noi ne impiegammo gr. 9 perchè con queste proporzioni si ottiene il massimo rendimento in biiodonitranilina p. f. 125°, che è quella che più ci interessava di avere.

proprio peso di alcool, si separa per raffreddamento una crosta bruna, che più volte ricristallizzata assume l'aspetto di aghi giallo-aranciati fondenti a 160°,4.

Dalle acque madri alcooliche, concentrate a metà, cristallizza ancora un poco di prodotto a p. f. 160°,4 misto con aghi finissimi giallo-chiari raggruppati a stella, che separati e ricristallizzati fondono a 149°.

Concentrando di nuovo le acque madri si ottiene una miscela di prodotto p. f. 160°,4 e 149°, che si può agevolmente separare approfittando del fatto che per raffreddamento della soluzione alcoolica si separa dapprima il prodotto fondente a 160°,4 e decantando a tempo opportuno si può avere il prodotto p. f. 149° quasi completamente isolato.

Concentrando ulteriormente, si separano dei cristalli tabulari giallo-bruni, che ricristallizzati diventano chiari e fondono a 125°.

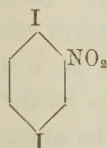
Si separa da ultimo un olio bruno, che viene sciolto in etere, e dalla soluzione eterea, si precipita con corrente di acido cloridrico secco il cloridrato delle basi, che lavato e trattato con ammoniaca dà una nuova quantità di metanitrilanina inalterata.

Neutralizzando con carbonato sodico la massa d'acqua in cui vennero versati i prodotti di iodurazione di metanitrilanina, si separano dei fiocchi giallo-aranciati che cristallizzano dall'alcool in aghi tozzi aranciati fondenti a 142°.

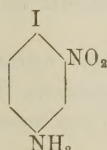
La determinazione d'azoto ha dimostrato essere questo nuovo prodotto fondente a 142° una iodonitrilanina. Infatti:

Sostanza impiegata	gr. 0,1584
Azoto cc. 15,2 $t = 21^\circ$. . .	Hm a $0^\circ = 748,8$
N % trovato	10,70
N % calcolato per $C_6H_3 \cdot I \cdot NO_2 \cdot NH_2$. . .	10,66

Sostituendo in questa nuova iodonitrilanina il gruppo amidico con un atomo di idrogeno, si ottiene ortoiodonitrobenzina. Sostituendo invece il gruppo amidico con un atomo di iodio, si ottiene una biiodonitrobenzina fondente a 109-110°, identica per le sue proprietà fisiche e chimiche a quella preparata da Brennans (C. R. 135, 178) ed avente la formula:



Per cui alla nuova iodonitrilanina spetta la formula:



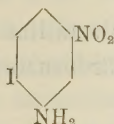
Scaldandola colla quantità calcolata di anidride acetica a 145°, si ottiene il derivato acetilico, che cristallizzato da alcool per raffreddamento si presenta sotto forma di bipiramidi verdognole, ricche di faccie e fondenti a 136°,5; mentre, cristallizzata da alcool per lenta evaporazione, si presenta sotto forma di aghi lucenti, appiattiti, che esposti all'aria diventano opachi.

Le misurazioni ottiche e cristallografiche eseguite dal prof. Artini dimostrarono che tanto la iodonitranilina fondente a 142° quanto il suo derivato acetilico sono isomorfi colle corrispondenti bromonitranilina, bromonitroacetanilide.

Il prodotto fondente a 160°,4 è pure una monoiodonitranilina. Infatti:

Sostanza impiegata	gr. 0,1232
Azoto cc. 11,8 $t = 21^\circ$. . . Hm a $0^\circ = 748,8$	
N % trovato	10,69
N % calcolato per $C_6H_3.NO_2.I.NH_2$. . .	10,66

Sostituendo in esso il gruppo amidico con un atomo di idrogeno, si ottiene paraiodonitranilina per cui non può avere che la formula seguente:



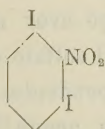
Cristallizza dall'alcool in aghi lucenti giallo-aranciati.

Il suo derivato acetilico, ottenuto facendolo bollire colla quantità calcolata di anidride acetica, cristallizza dall'alcool in fini aghi bianchi che fondono a 199°.

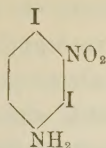
Il prodotto che cristallizza in tavole rombiche fondenti a 125° è invece una biiodonitranilina. Infatti la determinazione d'azoto ha dato:

Sostanza impiegata	gr. 0,1150
Azoto cc. 7,2 $t = 15^\circ$. . . Hm a $0^\circ = 752$	
N % trovato	7,20
N % calcolato per $C_6H_2.I_2.NO_2.NH_2$. . .	7,24

Già Brennans (C. R. 138, 1504) aveva stabilito la struttura di questo composto, basandosi sul fatto che sostituendo il gruppo amidico con un atomo di idrogeno per mezzo di nitrito d'amile ed alcool assoluto si ottiene la biiodonitrobenzina:



Per cui alla biiodonitrilina fondente a 125° spetta la formula:



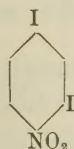
Cristallizza da alcool, in cui è molto solubile, in bellissime tavole rom- biche od esagonali di color giallo-chiaro.

Il suo derivato acetilico, ottenuto sciogliendola nella quantità calcolata di anidride acetica bollente, è bianco e cristallizza da una miscela di alcool ed etere in prismi bianchi dallo splendore madreperlaceo, fondenti a 168°.

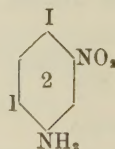
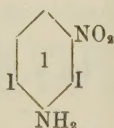
La determinazione d'azoto ha rivelato che anche il prodotto fondente a 149° è una biiodonitrilina. Infatti:

Sostanza impiegata	gr. 0,1580
Azoto cc. 10 $t = 17^\circ$	Hm a $0^\circ = 753$
N % trovato	7,36
N % calcolato per $C_6H_2 \cdot I_2 \cdot NO_2 \cdot NH_2$	7,24

Sostituendo in questa biiodonitrilina il gruppo amidico con un atomo di idrogeno, si ottiene la biiodonitrobenzina fondente a 101° ed avente la formula:



Per cui alla biiodonitrilina p. f. 149° sono possibili le due formule seguenti:



(Brennans C. R. 138, 1504)

Per decidere quale dei due schemi spetti veramente alla biiodoanilina p. f. 149°, sostituimmo il gruppo amidico con un atomo di iodio.

Si sciolsero gr. 5 di biiodonitrilina p. f. 149° in gr. 200 di etere; indi si aggiunsero poche gocce di acido solforico concentrato. Tosto si separa il solfato della biiodoanilina. Dopo aver raffreddato, si aggiunse, agitando, nitrito d'etile in leggero eccesso. Il solfato della biiodonitrilina si trasforma in solfato del diazocomposto corrispondente, che raccolto, filtrato rapidamente, lavato con etere, venne sciolto in acqua fredda e trattato con eccesso di

ioduro potassico. Ha luogo una viva reazione con sviluppo di azoto, che si completa col riscaldamento a 70-80°. La nuova triiodonitrobenzina formatasi, cristallizzata da acido acetico, si presenta sotto forma di minuta polvere cristallina di color giallo-citrino, quasi insolubile in alcool, etere, acetone, cloroformio, tetracloruro di carbonio, discretamente solubile in solfuro di carbonio, dal quale cristallizza in aghi raggruppati di color giallo-chiaro fondenti a 178°.

La determinazione d'azoto ha dimostrato trattarsi effettivamente di una triiodonitrobenzina. Infatti:

Sostanza impiegata	gr. 0,2546
Azoto cc. 5,6 $t = 20^\circ$ Hm a $0^\circ = 745,7$	
N % trovato	2,6
N % calcolato per $C_6H_5.I_3.NO_2$	2,7

Questa triiodonitrobenzina venne ridotta a triiodoanilina mediante solfato ferroso ed ammoniaca.

Ad una soluzione di gr. 25 di solfato ferroso in cc. 100 di acqua si aggiunsero gr. 5 di triiodonitrobenzina e, dopo aver trattato con ammoniaca in eccesso, si scaldò per 12 ore a b. m. Si estrasse quindi la triiodoanilina formatasi con etere, la si precipitò dalla soluzione eterea sotto forma di cloridrato mediante corrente di acido cloridrico secco. Dal cloridrato si ottenne la base libera neutralizzando con ammoniaca.

Cristallizzata da una miscela di alcool ed etere, si presenta sotto forma di lunghi aghi setacei, bianchi, fondenti a 117°,8.

Il suo derivato acetilico, ottenuto con anidride acetica, è in finissimi aghi bianchi, poco solubili in alcool ed etere, e fonde a 241°,5.

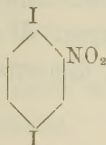
La determinazione d'azoto ha confermato trattarsi veramente di una triiodoanilina. Infatti:

Sostanza impiegata	gr. 0,1688
Azoto cc. 4,4 $t = 16^\circ$ Hm a $0^\circ = 756,8$	
N % trovato	3,00
N % calcolato per $C_6H_5.I_3.NH_2$	2,97

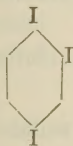
Sostituendo infine in questa triiodoanilina il gruppo amidico con un atomo di idrogeno mediante nitrito sodico ed alcool assoluto, si ottenne un prodotto che all'analisi si è dimostrato essere, come era da prevedersi, una triiodobenzina. Infatti:

Sostanza impiegata	gr. 0,1845
AgI	0,2850
I % trovato	83,41
I % calcolato per $C_6H_3I_3$	83,53

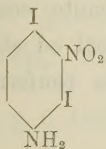
Questa triiodobenzina fonde a $91^{\circ},4$, cristallizza dall'alcool in fini aghi bianchi, in aghi tozzi dall'etere. Per le sue proprietà fisiche e chimiche è identica alla triiodobenzina preparata da Körner dalla biidonitrobenzina a p. f. $109-110^{\circ}$ ed avente la formula seguente:



riducendo in essa il gruppo nitrico con solfato ferroso e idrato di bario, e sostituendo il gruppo amidico risultante con un atomo di iodio; ed alla quale spetta la formula:

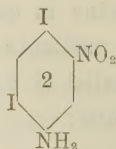
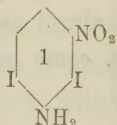


Questa triiodobenzina venne preparata la prima volta dal Kekulé (An. 137, p. 165) iodurando ulteriormente iodobenzina mediante iodio ed acido iodico; ma egli non era riuscito probabilmente ad isolarla perfettamente dai prodotti che simultaneamente si formavano, ed ottenne un prodotto fondente a 76 . Noi preparammo questa triiodobenzina asimmetrica anche per altra via, e cioè da biidonitranilina p. f. 125° :



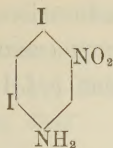
sostituendo in essa il gruppo amidico con un atomo di iodio, riducendo il gruppo nitrico, e sostituendo il gruppo amidico che ne risulta con un atomo di idrogeno; ed ottenemmo un prodotto identico a quello preparato dal Körner.

Osservando le due formule che abbiamo detto essere le sole possibili alla biidonitranilina p. f. 149° :

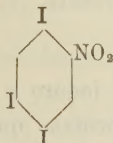


si vede subito che sostituendo il gruppo amidico con un atomo di iodio, riducendo il gruppo nitrico, e sostituendo il gruppo amidico che ne risulta con un atomo di idrogeno, come da noi si è fatto, dalla seconda soltanto si può arrivare alla triiodobenzina asimmetrica.

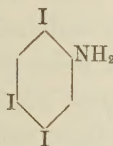
Per cui alla biiodonitroanilina p. f. 149° spetterà la formula :



ed alla triiodonitrobenzina p. f. 178° ottenuta da essa per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di iodio, sarà da attribuirsi la formula:

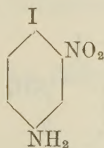


ed alla triiodoanilina p. f. 177°,8 risultante dalla riduzione del gruppo nitrico in questa triiodonitrobenzina, la formula:



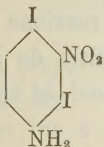
Alla dimostrazione della formula spettante alla biiodonitranilina p. f. 149° arrivammo anche per altra via.

Per iodurazione ulteriore della iodonitranilina:



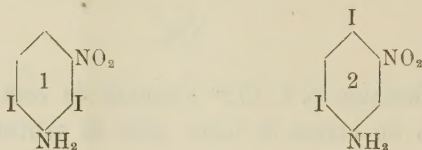
con ioduro e iodato potassico si ottengono due biiodonitraniline.

Una formantesi nelle proporzioni del 65 % che cristallizza da alcool in tavole gialle fondenti a 125° e che abbiamo visto avere la formula:



Un'altra formantesi nelle proporzioni del 35 %, che cristallizza da alcool in fini aghi giallo-chiari fondenti a 149°, identica alla biiodonitranilina di cui si vuole dimostrare la formula.

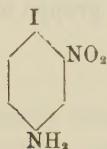
Essendo partiti da paraiodometanitrilina, è evidente che anche i prodotti risultanti dalla ulteriore iodurazione dovranno avere un atomo di iodio in posizione para- rispetto al gruppo amidico, per cui delle due formule in discussione per la biiodonitrilina p. f. 149°:



(Brennans C. R. 138, 1504)

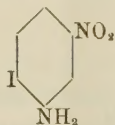
la prima sarà da eliminarsi.

Concludendo: per azione di ioduro e iodato potassico sopra metanitrilina in soluzione cloridrica si formano quattro prodotti, e nelle proporzioni qui sotto segnate:



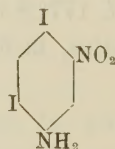
p. f. 142°

8%



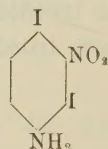
p. f. 160°.4

36%



p. f. 149°

17%

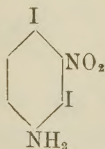


p. f. 125°

39%

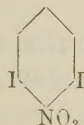
1. 2. 3 Triiodobenzina.

Arrivammo alla preparazione di questa triiodobenzina partendo dalla biiodonitrilina p. f. 125°:



Sostituimmo in essa il gruppo amidico con un atomo di idrogeno scaldandola con alcool assoluto, acidificato con acido solforico, e nitrito d'amile a pressione di mezza atmosfera.

Distillando il prodotto della reazione in corrente di vapor acqueo, si ottiene la biiodonitrobenzina descritta da Brennans (C. R. 138, 1505), che cristallizza da una miscela di alcool ed etere in bellissimi prismi bianchi a base rombica fondenti a 114°, ed a cui spetta la formula:

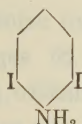


Noi riducemmo questa biiodonitrobenzina mediante solfato ferroso ed ammoniaca. Per distillazione con vapor d'acqua si estrasse dal precipitato di idrato e di ossido di ferro la biiodoanilina, che cristallizzata da alcool si presenta sotto forma di splendidi aghi bianchissimi fondenti a 122°.

La determinazione d'azoto ha dato:

Sostanza impiegata	gr. 0,454
Azoto cc. 17,4 $t = 28^\circ$. . . Hm a $0^\circ =$	741,5
N % trovato	4,09
N % calcolato per $C_6H_3.I_2.NH_2$	4,05

Infine sostituimmo in questa biiodoanilina p. f. 122° ed avente la formula:



il gruppo amidico con un atomo di iodio.

A tale scopo gr. 10 di biiodoanilina vennero sciolti in cc. 200 di etere; indi si aggiunse qualche goccia di acido solforico ed un leggero eccesso di nitrito d'etile. Si raccolse il solfato del diazocomposto formatosi, e dopo averlo lavato rapidamente con etere, venne sciolto in acqua fredda e trattato con ioduro potassico.

La triiodobenzina formatasi cristallizza dall'alcool da soluzioni molto concentrate in lunghi aghi bianchi, che tosto si trasformano in croste cristalline.

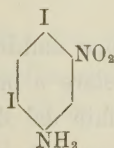
Dal benzolo cristallizza in bellissimi prismi bianchi lucenti. Fonde a 116°.

La determinazione di iodio ha dato:

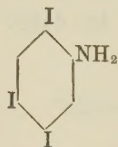
Sostanza impiegata	gr. 0,172
AgI	0,2650
I % trovato	83,2
I % calcolato per $C_6H_3I_3$	83,5

1. 2. 4. 5 Tetraiodobenzina.

Il punto di partenza per la preparazione di questa tetraiodobenzina fu la biiodonitranilina avente la formula:



Come già più sopra si è detto, sostituendo in questa biiodonitranilina il gruppo amidico con un atomo di iodio e riducendo il gruppo nitrico con solfato ferroso ed ammoniaca, si ottiene la triiodoanilina p. f. 117°,8 ed avente la formula:



In questa triiodoanilina sostituimmo il gruppo amidico con un atomo di iodio.

Gr. 5 di triiodoanilina vennero sciolti in gr. 150 di etere; indi si aggiunsero gr. 2 di acido solforico. Si separa il solfato della triiodoanilina. Dopo raffreddamento a 5° si aggiunsero gr. 5 di nitrito d'etile. Si ottiene il solfato della diazotriiodobenzina, che raccolto su filtro e rapidamente lavato con etere, venne sciolto in acqua fredda e trattato con ioduro potassico. La tetraiodobenzina formatasi è pochissimo solubile in alcool ed etere, più solubile in acido acetico, da cui cristallizza in minuti aghi bianchi; molto più solubile in solfuro di carbonio. Dal benzolo cristallizza in piccoli prismi allungati e raggruppati, leggermente verdognoli.

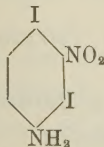
Sublima lentissimamente riscaldandola nel vuoto in aghi bianchissimi raggruppati a stella. Fonde a 254°.

La determinazione di iodio ha dato:

Sostanza impiegata	gr. 0,1624
AgI	0,2620
I % trovato	87,13
I % calcolato per C ₆ H ₂ I ₄	87,27

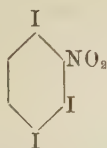
1. 2. 3. 4 Tetraiodobenzina.

Per preparare questa tetraiodobenzina siamo partiti dalla biiodonitranilina p. f. 125°:



Sostituimmo in essa il gruppo amidico con un atomo di iodio, col solito metodo, sciogliendola cioè in etere e precipitando per mezzo di acido solforico e di nitrito d'etile, il solfato del diazocomposto e trattando il solfato del diazocomposto sciolto in acqua con ioduro potassico.

Si ottenne la triiodonitrobenzina:



Questa triiodonitrobenzina cristallizza da acido acetico in fini aghi verdognoli. Da solfuro di carbonio cristallizza in prismi allungati bianchissimi. Fonde a 137°.

La determinazione d'azoto ha dato:

Sostanza impiegata	gr. 0,3608
Azoto cc. 8,6 $t = 13^{\circ}$. . . Hm a $0^{\circ} = 757,8$	
N % trovato	2,82
N % calcolato per $C_6H_2.NO_2.I_3$	2,80

Per mezzo di solfato ferroso ed ammoniaca riducemmo questa triiodonitrobenzina a triiodoanilina.

Gr. 5 di triiodonitrobenzina p. f. 137° vennero aggiunti ad una soluzione di gr. 25 di solfato ferroso in cc. 100 di acqua. Si aggiunse un eccesso di ammoniaca e si tenne per 12 ore a b. m.

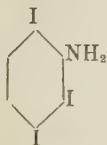
Estraendo con etere il precipitato formatosi, tirando a secco la soluzione eterea e cristallizzando da alcool, si ottengono degli aghi fini, bianchissimi, raggruppati a stella, e fondenti a 116°,8.

Da una miscela di etere ed alcool per lenta evaporazione cristallizza in bellissimi aghi tozzi splendenti.

La determinazione d'azoto ha dato:

Sostanza impiegata	gr. 0,3868
Azoto cc. 10,4 $t = 24^{\circ}$. . . Hm a $0^{\circ} = 747,3$	
N % trovato	2,99
N % calcolato per $C_6H_2.I_3.NH_2$	2,97

Sostituendo infine in questa triiodoanilina, a cui spetta la formula:



il gruppo amidico con un atomo di iodio, col metodo da noi sempre impiegato si è arrivati alla tetraiodobenzina vicinale.

È molto più solubile in alcool ed in etere della corrispondente tetraiodobenzina 1. 2. 4. 5.

Da solfuro di carbonio cristallizza in prismi bianchi, allungati.

Da una miscela di etere e di acido acetico cristallizza in prismi allungati, leggermente verdognoli. Fonde a 136°.

La determinazione di iodio ha dato:

Sostanza impiegata	gr. 0,1187
AgI	0,1910
I % trovato	87,19
I % calcolato per $C_6H_2I_4$	87,27

Matematica. — *Sui moduli delle superficie algebriche.* Nota del Corrispondente F. ENRIQUES.

1. Si designino al solito con p_g e p_a i generi superficiali, geometrico ed aritmetico, di una superficie algebrica, e con $p^{(1)}$ il suo genere lineare (virtuale) escludendo la famiglia delle superficie rigate. Per esprimere il numero dei moduli appartenenti ad una classe di superficie, vi è luogo ad introdurre un nuovo carattere invariante

$$\theta \geq 0,$$

che si lascia definire semplicemente come vedremo al n. 2.

Ogni superficie avente i caratteri $p_g, p_a, p^{(1)}, \theta$, appartiene ad una classe di superficie coi medesimi caratteri, dove si distinguono

$$10p_a - p_g - 2p^{(1)} + 12 + \theta$$

moduli. Questo è, in altre parole, il numero delle condizioni richieste per l'identità birazionale di due superficie della classe.

E qui importa osservare che tutte le superficie di una classe, corrispondenti al medesimo genere aritmetico p_a , conservano sempre la medesima irregolarità e quindi lo stesso p_g , sicchè: *dal punto di vista invariante non accade che le superficie irregolari si presentino come casi particolari delle regolari; e neppure le superficie regolari si presentano come casi particolari delle irregolari*, in una famiglia che debba mantenere fisso il p_a .

Queste affermazioni (pur contrarie ad alcune fallaci apparenze) si giustificano osservando che all'irregolarità di una superficie corrisponde un ordine di connessione lineare del relativo spazio riemanniano a 4 dimensioni, il quale ordine non può variare quando lo spazio suddetto vari per trasformazione continua senza strappi e duplicature, cioè quando la superficie corrispondente vari in modo continuo senza acquistare nuove singolarità.

Quanto al numero θ , che figura nella formula di sopra, non possiamo dire se e quale funzione esso sia di $p_a, p_g, p^{(1)}$; ma è facile vedere che per definirlo in modo da comprendere *tutti* i casi ($p^{(1)} \geq 1$) si debbono prendere in considerazione almeno i plurigeneri P_i ($i = 2, 3 \dots 1$) della superficie.

Per ogni classe di superficie coi generi

$$p_a = p_g = P_i = 1 \quad (p^{(1)} = 1)$$

risulta che *il numero dei moduli è almeno 19* (come per la classe delle superficie di 4° ordine, $\theta = 0$).

Per le superficie regolari ($p_g = p_a = p$) di *genere* $p > 3$ con sistema canonico irriducibile (e quindi $p^{(1)} > 5$) si trova

$$\theta = p + \theta', \text{ con } \theta' \geq 0$$

e quindi *il numero dei moduli è*

$$10p - 2p^{(1)} + 12 + \theta'.$$

Prendendo $\theta' = 0$ si ricade nella espressione che il sig. Noether ⁽¹⁾ ha dedotto da alcune ipotesi sulla validità delle note formule di postulazione. Risulta pertanto:

1) che la formula di Noether ($p > 3, p^{(1)} > 5$) dà almeno un minimo pel numero dei moduli;

2) che la eventuale differenza θ' è la deficienza di una serie covariante del sistema canonico, definita sopra la jacobiana di una rete del sistema (n. 4).

2. Per calcolare il numero dei moduli di una classe di superficie algebriche, procediamo come segue:

Consideriamo una superficie della classe priva di curve eccezionali e su questa un sistema regolare $|C|$ di dimensione ≥ 3 , senza punti base (*puro*). Mediante un sistema ∞^3 contenuto in $|C|$, la superficie si lascia trasformare in una F di S_3 , dotata di curva doppia e punti tripli (che sono tripli anche per la curva); la F appartiene ad una serie continua $\{F\}$ di superficie dotate di una curva doppia dello stesso ordine e collo stesso numero di punti tripli; si tratta di valutare la dimensione D di questa serie continua di superficie, e di detrarre da questo numero il numero S delle superficie trasformate di F che appartengono alla serie stessa; ciò che rimane è il numero dei moduli:

$$M = D - S.$$

(¹) *Anzahl der Modulen einer Classe algebraischer Flächen.* Sitzungsberichte Akademie zu Berlin 1888.

Ora la dimensione D della serie continua completa a cui appartiene F , si potrà valutare in base all'osservazione seguente:

Tutte le superficie della serie, infinitamente vicine ad F , segano su F il sistema lineare completo ∞^{p-1} che si ottiene sommando il sistema segato dalle prime polari e il sistema $|C|$ delle sezioni piane (*sistema caratteristico* della serie $\{F\}$).

Infatti ogni superficie della serie infinitamente vicina alla F , d'ordine n , si può considerare come una superficie dello stesso ordine che passi semplicemente per la curva doppia di F e per i punti doppi (pinch-points) ad essa infinitamente vicini; viceversa ogni superficie d'ordine n che passi per questa curva e per questi punti doppi, e che sia infinitamente vicina ad F , ha una curva doppia dello stesso ordine infinitamente vicina a quella di F e similmente altrettanto punti doppi in prossimità ai pinch-points di F , quindi appartiene ad $\{F\}$.

Ciò posto, essendo n il grado di $|C|$ (ordine di F) e π il suo genere, le superficie φ_{n-1} polari di F segano su F un sistema lineare (contenuto in $2C + C'$) di genere

$$\bar{\pi} = 9\pi + p^{(1)} - 9.$$

Il grado δ di codesto sistema è il numero delle C d'un fascio dotate d'un punto doppio; perciò $I = \delta - n - 4\pi$ è il valore dell'invariante di Zeuthen-Segre, cioè

$$I = 12p_a - p^{(1)} + 9;$$

si deduce

$$\delta = n + \pi + 12p_a - p^{(1)} + 9.$$

Sommando $|C|$ al sistema segato dalle φ_{n-1} si ha il sistema caratteristico della serie continua $\{F\}$: il genere e il grado di questo sistema varranno dunque

$$II = \bar{\pi} + 2n + 2\pi - 3 = 12\pi + 2n + p^{(1)} - 12$$

e

$$N = \delta + 2(2n + 2\pi - 2) + n = 6n + 8\pi + 12p_a - p^{(1)} + 5.$$

Quindi la dimensione $D - 1$ del sistema stesso, calcolata in base al teorema di Riemann-Roch, sarà

$$D - 1 = p_a + N - II + 1 + \theta = 4n - 4\pi + 13p_a - 2p^{(1)} + 18 + \theta,$$

con

$$\theta \geq 0.$$

Procediamo ora a valutare il numero S che esprime quante trasformate di F appartengono alla serie continua $\{F\}$. Essendo $|C|$ un sistema regolare di dimensione

$$r = p_a + n - \pi + 1,$$

vi sono in esso ∞^{4r-12} sistemi ∞^3 , a ciascuno dei quali corrispondono ∞^{15} superficie trasformate di F proiettivamente identiche. Si avrà dunque

$$S = 4r + 3,$$

se il sistema $|C|$ non appartiene ad una serie continua più ampia di curve dello stesso ordine, ciò che accade per $p_a = p_g$. Ma se $p_a < p_g$, $|C|$ appartiene ad un sistema continuo non lineare

$$\infty^{r+p_g-p_a} \quad (1),$$

formato di $\infty^{p_g-p_a}$ sistemi lineari di dimensione r , e quindi si avrà in generale

$$S = 4r + 3 + (p_g - p_a).$$

Si deduce dunque che *il numero dei moduli della classe a cui appartiene F è*

$$M = D - S = 10p_a - p_g - 2p^{(1)} + 12 + \theta.$$

Ecco ora il significato di θ .

Essendo $|C|$ un sistema generico di F, il sistema caratteristico di $\{F\}$ è costituito dalle curve di $|3C + C'|$ che passano per i pinch-points di F; questi punti, in numero di

$$s = 2n + 8\pi + 2p^{(1)} - 12p_a - 21,$$

offrono $s - \theta$ condizioni indipendenti alle curve del sistema regolare $|3C + C'|$ che debbono contenerli; si dirà perciò che θ è *la sovrabbondanza del sistema $|3C + C'|$ per riguardo al gruppo G_s degli s punti*, i quali sono definiti dalla proprietà di essere punti doppî per ∞^1 curve C appartenenti al sistema ∞^3 delle sezioni piane, o — come brevemente diremo — sono *punti neutri* di questo sistema ∞^3 .

Ora, poichè M esprime un carattere invariante di F, anche θ dovrà essere un invariante, cioè: *Per ogni sistema generico $|C|$ scelto su F, la sovrabbondanza del sistema $|3C + C'|$ in ordine al gruppo dei punti neutri di un qualsiasi sistema ∞^3 contenuto in $|C|$, assumerà un valore costante $\theta \geq 0$, che dipenderà dalla superficie F e non dal sistema scelto su di essa.*

3. Consideriamo ora una superficie di genere

$$p_g = p_a = p > 3,$$

(1) Enriques, Atti Acc. di Bologna, dec. 1904.

con curve canoniche irriducibili ($p^{(1)} \geq 6$), e cerchiamo di assegnare per essa un limite inferiore del carattere θ .

A tale scopo poniamo al posto di un sistema generico $|C|$ il sistema canonico $|K|$; la formula che dà il numero dei moduli diviene

$$M = 9p - 2p^{(1)} + 16 + \bar{\theta},$$

dove $\bar{\theta}$ è la sovrabbondanza di $|3K + K'| = |5K|$ rispetto ad un gruppo G_s di punti neutri per un qualsiasi sistema ∞^3 contennto in $|K|$. In questa formula, figura la costante numerica 16 al posto di 12, perchè nell'espressione di M figurava $-4r$, e la dimensione r del sistema canonico è inferiore di un'unità al valore virtuale; si ha dunque

$$\bar{\theta} = \theta - 4.$$

Per valutare $\bar{\theta}$, consideriamo la jacobiana K_j di una rete di curve K ; ogni sistema ∞^3 di $|K|$, contenente la rete, dà luogo ad un gruppo di punti neutri G_s , appartenente a K_j). Ora K_j è una curva del sistema $|4K|$, su cui $|5K|$ sega la serie canonica completa; la sovrabbondanza del sistema dedotto da $|5K|$ con l'imposizione del gruppo base G_s risulterà quindi uguale alla dimensione della serie speciale descritta da G_s su K_j (teorema di Riemann-Roch sulla curva K_j). Ma per ogni sistema ∞^3 contenente la rete di $|K|$ considerata, vi è un G_s su K_j , e perciò la dimensione della serie completa descritta da G_s sarà

$$p - 4 + \theta',$$

dove $\theta' (\geq 0)$ designa la deficienza eventuale della serie costituita dai gruppi neutri G_s .

Si conclude che per

$$p_a = p_g = p > 3 \quad (p^{(1)} \geq 6)$$

il numero dei moduli di una classe di superficie algebriche vale

$$M = 10p - 2p^{(1)} + 12 + \theta',$$

dove $\theta' (\geq 0)$ designa la deficienza eventuale della serie descritta dai gruppi neutri dei sistemi ∞^3 contenuti nel sistema canonico, sopra la jacobiana di una rete; si ha quindi

$$\theta = p + \theta'.$$

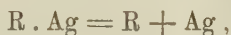
Chimica. — *Sopra la decomposizione di alcuni sali d'argento* ⁽¹⁾. Nota del Corrispondente A. ANGELI e G. MARCHETTI.

A tutti è noto che l'ossido di argento, oppure le soluzioni alcaline dei sali d'argento possono determinare dei processi di ossidazione: l'argento si libera allo stato metallico e contemporaneamente l'ossigeno si fissa alla sostanza presente. Su questo fatto si basa p. e. la ricerca qualitativa delle aldeidi ed anche un processo di trasformazione di queste negli acidi corrispondenti.

In questa breve comunicazione preliminare noi vogliamo accennare ad alcune altre reazioni da noi osservate, nelle quali si pone del pari in libertà argento metallico, ma che procedono in modo del tutto diverso. Infatti nella reazione prima accennata l'ossido di argento cede il suo ossigeno:

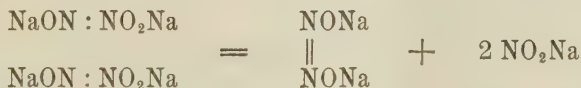


invece nei casi da noi studiati un sale d'argento perde il metallo:



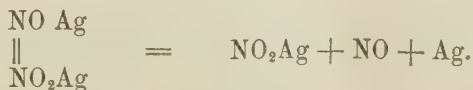
dove R a sua volta può subire altre trasformazioni come diremo.

Ancora qualche anno addietro uno di noi ha trovato che il sale sodico dell'acido nitroidrossilamminico ⁽²⁾ può subire la decomposizione espressa dallo schema:



con formazione di iponitrito e nitrito sodico; mentre invece il sale d'argento si scinde in nitrito d'argento, ossido di azoto ed argento metallico.

Si ammise perciò che il processo seguisse la seguente equazione:



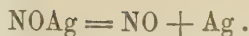
Molto probabilmente questa trasformazione è dovuta al fatto che in una prima fase si stacca dalla molecola il gruppo



⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

⁽²⁾ A. Angeli, *Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs*. Stuttgart, 1908, pag. 18.

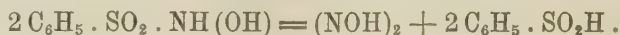
il quale poi si decompone:



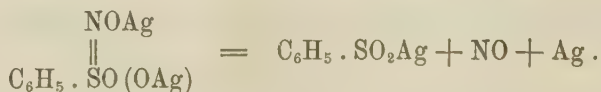
Allo scopo di portare una conferma a questa interpretazione, che allora venne espressa come una semplice ipotesi, noi abbiamo studiato le scissioni che può subire l'acido benzolsolfoidrossammico:



il quale in presenza di idrati alcalini può del pari fornire iponitrito (assieme al sale dell'acido benzolsolfonico):



Ora noi abbiamo trovato che anche questo acido può dare un sale d'argento, molto instabile come il precedente, perchè con grande rapidità viene decomposto in modo perfettamente analogo:



Non solo, ma anche il sale potassico della pernitrosocanfora, per azione del nitrato d'argento, dà un sale argentario colorato in giallo:



il quale dopo qualche ora annerisce perchè si separa metallo e contemporaneamente si forma una magnifica sostanza che fonde a 168° e che ha la composizione espressa dalla formola:

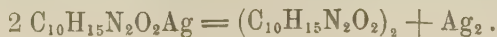


I	gr. 0,2056	di sostanze	diedero	gr. 0,4643	di CO ₂	e	gr. 0,1436	di H ₂
II	" 0,2022	"	"	" 0,4559	"	"	0,1452	"
III	" 0,1635	"	"	c. c. 20,8	di azoto	e	22° e 749	mm.
IV	" 0,1279	"	"	" 16,4	"	"	21° e 746	mm.

In 100 parti:

	I.	II.	Trovato	III.	IV.	Calcolato
C	61,60	61,49	—	—	—	61,53
H	7,76	7,96	—	—	—	7,69
N	—	—	14,50	14,60	—	14,36

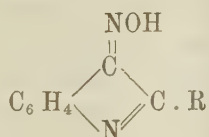
Evidentemente la sua formazione si potrà esprimere per mezzo dell'egualianza:



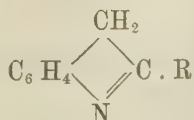
A noi non risulta che finora sieno state studiate reazioni di questa forma, le quali senza dubbio si compiono molto più spesso di quanto a tutta prima si può credere. Non è improbabile che tali decomposizioni che subiscono alcuni sali di metalli a bassa tensione di soluzione elettrolitica, abbiano importanza anche dal lato biologico e che talune delle loro proprietà medicamentose sieno dovute principalmente alla carica elettrica (elettrone) che il ione metallico perde nell'atto di ridursi allo stato neutro (Angeli).

Chimica. — *Nuovi studî sopra gli indoli* (1). Nota del Corrispondente A. ANGELI e del dott. EUGENIO MORELLI.

Le numerose ricerche che finora vennero eseguite sopra questo argomento hanno avuto principalmente lo scopo di stabilire la struttura e di chiarire il comportamento dei prodotti che si formano nell'azione dell'acido nitroso sopra gli indoli e pirroli. All'inizio delle nostre esperienze erano noti solamente il cosiddetto nitrato di nitrosoindolo di Nencki (2), il dinitrosoindolo di Zatti e Ferratini (3) ed il nitrosofenilindolo di Möhlau (4) che in seguito venne studiato anche da Emilio Fischer e Schmidt (5). A queste sostanze venivano per lo più attribuite formole alquanto complesse e che non stavano fra di loro in rapporti semplici, e da ciò si era tratta la conseguenza che i diversi indoli presentano rispetto all'azione dell'acido nitroso un comportamento molto diverso. Le nostre ricerche hanno invece dimostrato che l'indolo, l' α -metilindolo, l' α -fenilindolo, come in generale tutti quegli indoli e pirroli che hanno libero un atomo d'idrogeno in posizione β , reagiscono con l'acido nitroso in modo perfettamente analogo, e che i prodotti che si formano si devono considerare come ossime



derivanti dalla forma tautomera dell'indolo ovvero dal pirrolo:



(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studî Superiori in Firenze.

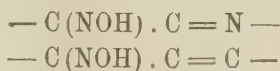
(2) Berliner Berichte, VIII, 722.

(3) Berliner Berichte, XXIII, 2299.

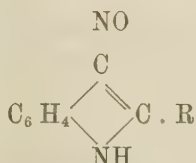
(4) Berliner Berichte, XV, 2487.

(5) Berliner Berichte, XXI, 1075.

Tale formola giustifica in modo completo il comportamento di queste sostanze e dà anche ragione delle analogie che presentano con i nitrosofenoli, giacchè in questi composti sono rispettivamente contenuti gli aggrupamenti:



Che ai β - nitrosoindoli possa spettare la struttura di veri nitrosoderivati,



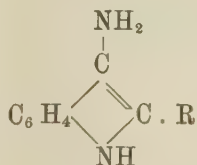
come prima taluni ammettevano, oltre che per le ragioni che esponemmo a suo tempo, resta anche escluso dal fatto che il β - nitrosofenilindolo, sotto forma di sale sodico od argentario, per azione del ioduro di etile, fornisce uno stesso ed identico etere etilico, colorato in rosso, molto solubile nella maggior parte dei solventi e che fonde a 45°.

gr. 0,1522 di sostanze fornirono cc. 14,7 di azoto a 15° e 755 mm.

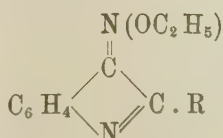
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$
N	11,36	11,20

Questo etere insolubile nella potassa, per blanda riduzione con zinco ed acido acetico in soluzione alcoolica, perde con tutta facilità il residuo etilico per dare l'amminofenilindolo di Emilio Fischer:

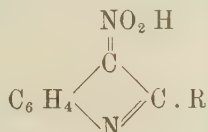


Tale comportamento non si può spiegare che attribuendo all'etere etilico la seguente formola di costituzione:

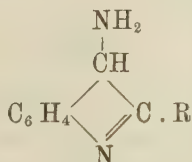


giacchè, se il gruppo etilico fosse unito direttamente all'atomo di azoto, esso non verrebbe eliminato in seguito a moderata riduzione.

Una struttura analoga si deve attribuire anche ai β -nitroindoli (sotto forma di sali) che noi preparammo facendo reagire il nitrato etilico in presenza di sodio metallico sopra gli indoli (e pirroli), ovvero anche per ossidazione dei corrispondenti nitrosoderivati:



È inoltre molto probabile che derivino dalla formola tautomera degli indoli anche gli amminoderivati:

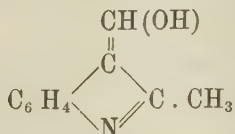


giacchè, come a suo tempo abbiamo dimostrato, queste sostanze, per azione dell'acido nitroso, si trasformano in prodotti diazoici ai quali si deve assegnare una costituzione



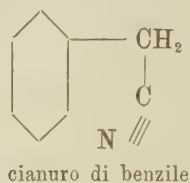
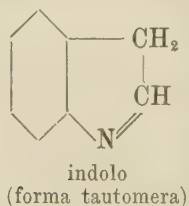
simile a quella che viene attribuita ai diazocomposti alifatici.

Dalla formola tautomera dell'indolo derivano pure i prodotti di condensazione degli indoli con gli eteri carbossilici, che nello scorso anno vennero preparati in questo laboratorio; fra questi meritano particolare menzione quelli ottenuti con l'etere formico in presenza di sodio metallico e che si devono riguardare come composti ossimetilenici, per esempio:



e non come aldeidi, giacchè con la biossiammoniaca non forniscono gli acidi idrossammici.

Tali reazioni, come già a suo tempo ponemmo in rilievo, corrispondono a quelle che presentano gli ordinari composti alifatici ovvero a catena aperta, e le reazioni da noi scoperte trovano un completo parallelismo con quelle che presenta il cianuro di benzile, come meglio risalta dai seguenti schemi:



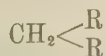
A questo riguardo però faremo notare che siccome gli indoli e pirroli, secondo la formola che viene loro ordinariamente attribuita, contengono nel loro anello il gruppo



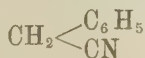
non era esclusa la possibilità che nell'azione degli eteri nitroso, nitrico (e carbossilici) da noi studiata, in una prima fase si formassero nitrosammine ovvero nitrammine, e che i nuovi prodotti fossero dovuti a successiva migrazione dei gruppi nitrosilico e nitrico, per esempio:



E perciò si resero necessarie ulteriori ricerche, tali che potessero escludere ovvero rendere sommamente improbabile quest'ultima interpretazione. A tale scopo ci siamo giovati di alcune reazioni che in questi ultimi anni sono state studiate da F. Sachs e dai suoi collaboratori ⁽¹⁾ e che sono appunto caratteristiche per quei composti che contengono nella loro molecola un gruppo metilenico situato fra uno oppure fra due radicali negativi:



A questa categoria di sostanze appartiene appunto il cianuro di benzile, cui prima abbiamo accennato



(¹) Berliner Berichte XXXII, 2341 e segg.

il quale, come ha scoperto Sachs, reagisce con tutta facilità sopra i veri nitrosoderivati, per esempio il nitrosobenzolo, per dare prodotti della forma:

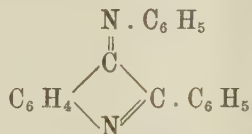


E perciò se l'analogia da noi posta in rilievo del cianuro di benzile con l'indolo realmente sussiste, era da aspettarsi che nello stesso modo dovessero reagire l'indolo stesso e gli indoli sostituiti in posizione α ed anche i pirroli.

L'esperienza ha pienamente confermate le nostre previsioni; la reazione si compie con grande rapidità, e facilmente si ottengono prodotti di condensazione, i quali nei caratteri e nell'aspetto ricordano perfettamente quelli descritti da Sachs.

In questa Nota ci limiteremo ad accennare solamente a qualcuno dei derivati da noi preparati, riservandoci di estendere e completare le nostre esperienze nel prossimo anno accademico.

Nitrosobenzolo ed α -fenilindolo



Alla soluzione alcoolica bollente di quantità equimolecolari di fenilindolo e nitrosobenzolo, si aggiungono con cautela poche gocce di soluzione alcoolica di potassa. È necessario operare in recipiente piuttosto grande, giacchè la reazione si compie con grande rapidità, è accompagnata da forte sviluppo di calore ed una parte del liquido può venir proiettata fuori. La soluzione, dapprima verdognola, dopo l'aggiunta della potassa assume una colorazione rosso-bruna, e tosto si separa un prodotto cristallino costituito da sottili aghi giallo-rossastri, che vengono purificati ricristallizzandoli dall'alcool in cui a freddo sono poco solubili. Si ottiene così in prismetti che nell'aspetto ricordano l'acido cromico.

Fonde a 155°.

I. gr. 0,2095 di sostanza diedero gr. 0,6524 di CO_2 e gr. 0,1011 di H_2O

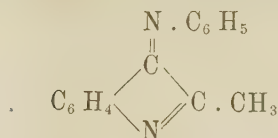
II. " 0,1916 " " " cc. 16,8 di azoto a 24° e 762 mm.

III. " 0,2235 " " " " 19,4 di azoto a 23° e 764 mm.

In 100 parti:

	Trovato			Calcolato per $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2$
	I	II	III	
C	84,94	—	—	85,10
H	5,36	—	—	4,96
N	—	9,93	9,90	9,92

Nitrosobenzolo ed α -metilindolo



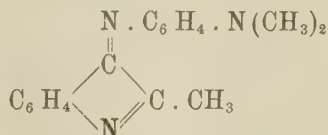
Si pongono a reagire quantità equimolecolari di nitrosobenzolo ed α -metilindolo, seguendo le cautele descritte nel caso precedente, e così si ottengono cristalli giallognoli che si purificano lavandoli con alcool. Fonde a 183°, e nell'acido cloridrico si scioglie con colorazione rossa.

gr. 0,2154 di sostanza diedero cc. 24,8 di azoto a 25° e 763 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$
N	12,78	12,72

Nitrosodimetilanilina ed α -metilindolo



Anche in questo caso le due sostanze, per azione della potassa, si condensano per dare un prodotto colorato in rosso, che viene purificato dal cloroformio bollente. Si ottengono così aghetti rossi, che fondono a 185° e che nell'acido cloridrico si sciolgono con colorazione rossa.

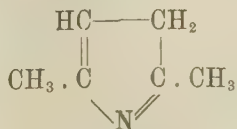
gr. 0,2122 di sostanza diedero cc. 32,4 di azoto a 25° e 758 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2$
N	16,35	16,00

La sostanza è molto sensibile alla luce, che facilmente la colora in bruno. Una lista di carta, colorata in giallo con soluzione alcoolica della sostanza, dopo breve insolazione diventa nera.

In modo analogo la condensazione si compie fra nitrosobenzolo e dime-tilpirrolo; anche questa sostanza infatti, nella forma tautomera, contiene un metilene prossimo a due doppi legami, e perciò di carattere negativo:



ed al prodotto che si forma spetterà senza dubbio una struttura corrispondente a quelle prima stabilite.

Paleontologia. — *Saggio per uno studio sulle Caprinidi dei calcari di scogliera (orizzonte del Col dei Schiosi) nelle Prealpi venete orientali.* Memoria del Corrispondente C. F. PARONA.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

Storia della Botanica — *Intorno all'autore dei due erbarii antichissimi che si conservano nella Biblioteca Angelica di Roma.* Nota preventiva del dott. EMILIO CHIOVENDA, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Avendo con due mie Note ⁽¹⁾ dimostrato assurda la paternità dei due erbarii angelicani attribuita a Gerardo Cibo di Genova ⁽²⁾, considerando la grandissima affinità che essi hanno con l'erbario Aldrovandi che si conserva in Bologna ⁽³⁾, entrai nella persuasione che o erano stati fatti proprio dallo stesso Aldrovandi, o per lo meno avevano una strettissima relazione con essi, per cui gli indizî per la scoperta del vero autore, e forse anche le prove per ciò avrebbero dovuto scaturire da quell'immenso tesoro di notizie storiche per la botanica nella seconda metà del secolo XVI, che sono i manoscritti aldrovandiani conservati nella biblioteca universataria di Bologna.

Il prof. G. B. De-Toni che si occupa ora indefessamente della illustrazione degli erbarii aldrovandiani, nel procedere del suo ingente lavoro non ha trascurato di segnalare agli studiosi ⁽⁴⁾ la presenza nel manoscritto n. 56. vol. II, di un *Index alphabeticus*, che mostra una disposizione in moltissimi punti somigliante a quella dell'erbario B attribuito a Gherardo Cibo, e lo

⁽¹⁾ E. Chioventa, *Nuovi studi sui due antichi erbarii della Biblioteca Angelica di Roma.* In Atti del Congresso dei Naturalisti Italiani. Milano (1907), pagg. 789-819; *Sugli erbarii della Biblioteca Angelica di Roma. Replica.* In Ann. di Bot. del prof. R. Pirotta, VI (1908), pagg. 427-448 e tav. IX.

⁽²⁾ E. Celani, *Sopra un erbario di Gherardo Cibo conservato nella R. Biblioteca Angelica di Roma.* In Atti della Società Ligustica di Scienze Naturali e Geografiche, 1902; O. Penzig, *Contribuzioni alla storia della Botanica. I. Illustrazione degli erbarii di Gherardo Cibo*, Genova, tip. di Angelo Ciminago, 1904, in 8°, pagg. 1-237; E. Celani e O. Penzig, *Ancora sugli erbarii conservati nella Biblioteca Angelica. Risposta al dott. E. Chioventa.* In Malpighia, XXI (1908), pagg. 153-174 e tav. I.

⁽³⁾ O. Mattiolo, *Illustrazione del primo volume dell'erbario di Ulisse Aldrovandi.* In Malpighia, XII (1899), pag. 241-384; G. B. De-Toni, *Illustrazione del secondo volume di Ulisse Aldrovandi.* In Atti del Reale Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti LXVII (1908).

⁽⁴⁾ G. B. De-Toni, *Spigolature aldrovandiane*, III, pag. 3, nota 3.

stesso prof. De Toni ne cita parecchi esempli a dimostrazione del fatto. Io ho potuto ora fare l'intero riscontro tra i due indici, quello cioè contenuto nel manoscritto n. 56 e quello annesso all'erbario B dell'Angelica, e ho trovato che i due erbarii hanno la loro massima differenza, perchè quello B contiene 454 piante numerate in più, il che fa segnare numeri differenti ai nomi dell'indice; le altre differenze sono lievi e cioè vi sono pochissime differenze di collocazione dei nomi (4-5 casi); poche modificazioni ortografiche nei nomi e nell'erbario B l'aggiunta di alcuni nomi volgari: in tutto il resto vi è perfettissima concordanza tra i due indici, non esclusa la calligrafia come si vedrà chiarissimamente per mezzo di parecchie riproduzioni fotografiche nella pubblicazione integrale che tra poco spero di fare negli Annali di Botanica del prof. R. Pirotta; per cui riuscirà evidente che l'erbario illustrato dall'indice trovato nel manoscritto aldrovandiano, n. 56, vol. II e l'erbario B dell'Angelica sono stati fatti da una stessa persona.

Ora siccome l'indice aldrovandiano suddetto è indubbiamente, come ora brevemente dimostrerò, l'indice di un erbario fatto dal medico FRANCESCO PETROLLINI da Viterbo che risiedeva alla metà del secolo XVI in Cotignola in quel di Lugo ⁽¹⁾, ne viene che certamente niun altro che questi può aver fatti i due erbarii dell'Angelica.

Che l'indice trovato nel n. 56, vol. II sia del Petrollini, è dimostrato oltre che dalla identità della scrittura con quella delle lettere autografe che si conservano tra i manoscritti aldrovandiani, anche dal confronto con la lista di piante estrattane che l'Aldrovandi gli chiedeva: « *Petenda Dno Francisco Viterbiensi* » ⁽²⁾. In questa Nota abbiamo gli stessissimi nomi trascritti (in tre gruppi) nello stesso ordine; ma la prova migliore si ha nei gruppi di specie appartenenti ad uno stesso genere: infatti troviamo:

nella <i>petenda</i> dell'Aldrovandi:	nell'indice del n. 56:
<i>Geranii 13 species.</i>	<i>Geranium</i> nn. 324-336.
<i>Medicæ tres species.</i>	<i>Medica vera</i> ; <i>Medica altera cum semine</i> n. 472; <i>Medicæ species</i> n. 472.
<i>Pulmonariæ duæ musci species.</i>	<i>Pulmonaria</i> ; <i>Musci species</i> nn. 651, 652.
<i>Ranunculi XI species.</i>	<i>Ranunculus</i> ; <i>Batrachium</i> nn. 659-670.
<i>Rhabarbar 3^s species.</i>	<i>Reubarbarum</i> ; <i>Rhabarbarum</i> nn. 672-674.
<i>Musci 11 species.</i>	<i>Musci species</i> nn. 499-509.

(¹) G. B. De Toni, *Notizie intorno ad un erbario perduto del medico Francesco Petrollini (anteriore al 1553) e Contribuzione alla storia dell'erbario di Ulisse Aldrovandi. Spigolature aldrovandiane*, n. VII, pag. 6.

(²) Mss. aldrovandiani, n. 98, t. IV, c. 147 a e b, e c. 148 a.

nella *petenda* dell'Aldrovandi:

nell'indice del n. 56:

Sabina p.^a et 2.^a

Sabina p.^a n. 703; *Sabina* 2.^a
n. 704.

Sedi quinque species.

Sedum nn. 732-736.

Thapsiae 3^s species.

Thapsia nn. 810-812.

Tithimali 18 species.

Tithymalus nn. 816-833.

Che poi la lista dell'Aldrovandi sia cavata da un vero erbario lo dice egli stesso in fine della *petenda* suddetta, scrivendo: « Haec omnia synonyma huius libri transcripsi in magnum abecedarium » frase che evidentemente significa che Aldrovandi intercalò i sinonimi dell'indice nel grande indice alfabetico del suo erbario, il che spiega perfettissimamente la grande affinità, che io a lungo illustrai, tra l'erbario di Aldrovandi e quello dell'Angelica.

Il brano trascritto dal prof. De Toni della seconda lettera in data 23 marzo 1553 all'Aldrovandi è interessantissimo, perchè è un'altra evidente prova che il Petrollini era il proprietario e confenzionatore dell'erbario rappresentato ora dall'*Index alphabeticus* trovato fra i manoscritti di Aldrovandi, scrivendo: « Voi mi scrivete M.^{co} M. Ulisse Hon.^{do} ch'io vi mandi certe herbe che non solo io non l'ho nel mio libro ma non l'hebbi mai nè haver le posso nè persona credo hoggi l'habbia, laonde io mi sono grandemente meravigliato, e mi credo voi altresì averci persa la lista che fu fatta sopra il mio libro e poi a caso ve n'havete fatta una di tutte quelle herbe desiderate havere, ecc. ». E nelle *petenda* troviamo infatti: *Anisum*, *Anthillis folio ajuge*, *Erinus*, *Hircus celtica*, *Bacharis*, *Radix idea*, *Lucia urbana*, *Millefolium verum luteum parvum*, *Papirum*, *Phu celticum*, *Thuia maior*, che precisamente mancano affatto nell'*Index alfabeticus*.

Ma quello che per ora più importa accertare è che l'erbario ben rappresentato dal suo indice al presente, era costituito da un unico volume.

Ora se il Petrollini aveva l'erbario fatto di un unico volume, come va che l'erbario B angelicano che certo fu fatto dal Petrollini è di quattro volumi?

Il prof. G. B. De Toni nel titolo della sua Memoria su Francesco Petrollini accenna solo « ad un erbario perduto »; dai brani però di lettere (lettere che egli pubblicherà tra breve per intiero) da esso pubblicate, si rileva indiscutibilmente la notizia di due distintissimi erbarii: uno in un volume e uno in parecchi volumi.

Infatti: nella lettera dell'8 marzo 1553 ⁽¹⁾ scrive che « sta facendo un libro a M. Filippo [Teodosio] », questo è l'erbario il cui indice sta tra i manoscritti di Aldrovandi e si capisce facilmente che l'Aldrovandi amico del Teodosi potè ben vederlo ed estrarne la « *petenda* » e ne ottenne in seguito l'indice originale che egli postillò di suo pugno, per inserirlo nel

(¹) G. B. De Toni, *Spigolature aldrovandiane*, VII, pag. 7.

suo grande abecedario. Nella lettera poi del 15 novembre 1553 ⁽¹⁾ a Filippo Teodosi si rileva (ed è messo in evidenza dallo stesso prof. De Toni) che il proprio erbario del Petrollini era costituito da più volumi che pare sia venuto facendo contemporaneamente o quasi a quello del Teodosi: ed è precisamente questo erbario fatto in più volumi e personale del Petrollini che oggi si conserva presso la Biblioteca Angelica.

Dal brano riportato dal prof. De Toni della lettera ad Aldrovandi in data 13 aprile 1553 risulta evidente che fino ad allora il Petrollini teneva le piante riunite « in tanti mazzi d'erbe » e non agglutinate in libri; ed è in quest'anno 1553 forse che si decise ad agglutinarle in ordine alfabetico formando due erbarii uno in un volume ed uno in più volumi.

Per l'erbario B dell'Angelica è interessantissimo l'altro brano di questa lettera del 13 aprile: « Io vi fo veder che v'amo e sallo Iddio che mi son privato di molte herbe *stracciandole dal mio libro* proprio per mandarvele a voi », perchè ciò spiega la presenza delle braghette così dette dal prof. Penzig ⁽²⁾. Qui il Petrollini parlando di libro al singolare intende di erbario in genere e non di volume in ispecie come evidentemente intende nel brano citato della lettera 8 maggio 1553.

Le fotografie che pubblicherò della scrittura del Petrollini dimostreranno all'evidenza che questi è senza alcun dubbio l'autore dell'erbario dell'angelica.

Ed oltre a ciò abbiamo poi una dimostrazione irrefragabile che il Petrollini sia l'autore dell'erbario B dell'Angelica, nello stesso erbario; ove in due diversi punti l'autore aggiunge al nome volgare scritto sui fogli il nome della località in cui esso era usato,

Infatti:

al n. 771 sul foglio è scritto: « *Finocchino, flaminia* »

al n. 1107 pure nel foglio: « *herba ambruoscio vulgo rustico in flaminia* corrupta forte voce a borissa nam borissam nominant illam Alchymistae ».

Ora è notorio che col nome di *Flamminia* si intendeva la Romagna ed anzi Lugo (nel cui territorio il Petrollini esercitava l'arte medica) era anticamente chiamata *Lucus Flamminiae* per distinguerla da parecchi altri *Lucus*; quindi è evidente che l'autore in questi due luoghi del suo erbario si rivela per un abitatore della Romagna, della quale sino ad ora non si sa per quei tempi di alcun altro cultore della botanica all'infuori del Petrollini. Perciò e per tutte le altre testimonianze già accennate l'autore di questo erbario B non può esser altri che Francesco Petrollini da Viterbo.

Non debbo tacere che il primo sospetto che l'autore dell'indice contenuto nel n. 56, vol. II, fosse il Petrollini, nacque nella mente del prof. G. B. De Toni che me ne fece parte nell'autunno passato durante il

⁽¹⁾ G. B. De Toni, *Spig. aldrov.*, VII, pag. 8.

⁽²⁾ Penzig, *Contribuzioni alla storia della botanica*, I, pag. 164 e seg.

soggiorno da me fatto in Bologna a rovistare tra i cimelii aldrovandiani, ed allora mi sollecitò vivamente ad approfondire la questione dei rapporti tra l'indice del n. 56 e quello della Biblioteca Angelica.

In altro lavoro che necessariamente sarà più lungo, esporrò come ho già detto, dettagliatamente i confronti tra i due erbarii, non che tutte quelle notizie e documenti che riuscirò ad avere intorno al Petrollini, che essendo personaggio affatto sconosciuto, perchè finora non sono riuscito a riscontrare il suo nome in nessuna opera a stampa dell'epoca, merita bene per l'importanza degli erbarii ⁽¹⁾ lasciati di essere illustrato il meglio possibile.

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sui liquidi animali*. — I. *Il « tempo di deflusso » del siero del sangue di alcuni animali marini e terrestri* ⁽²⁾. Nota del Corrisp. F. BOTTAZZI.

INTRODUZIONE.

Dò cominciamento, con questa, a una serie di Note sulle proprietà chimiche e chimico-fisiche dei liquidi interni degli animali marini. Già in altre mie precedenti pubblicazioni ho esposto i risultati delle mie ricerche sulla pressione osmotica e sulla conduttività elettrica di cotesti liquidi. In queste nuove ricerche mi propongo di studiare principalmente la loro viscosità, il loro contenuto in sostanze proteiche, le proprietà colloidali di queste sostanze e simili questioni importantissime per la conoscenza del modo in cui nella serie animale s'è venuto componendo quell' « ambiente interno », dalla cui costituzione chimica e chimico-fisica tanto strettamente dipendono i processi fisiologici che si svolgono negli organismi viventi.

In questa prima Nota tratto della « viscosità » del siero del sangue e di quei liquidi cavitarii che, in alcuni animali inferiori, ne tengono le veci.

In verità, il lettore non troverà nelle pagine seguenti i valori del « coefficiente di viscosità relativa » (η), ma solamente i valori del « tempo di deflusso » (t) dei varii liquidi per il capillare del viscosimetro di Ostwald. Per calcolare η dai valori di t mi sarebbero occorsi anche i valori del peso specifico (d) di ciascun liquido alla temperatura alla quale furono determinati i valori di t . Ma queste determinazioni di d finora non ho potuto fare, per ragioni indipendenti dalla mia volontà. Le farò prossimamente, anche perchè esse mi daranno risultati per sè stessi importanti. Intanto, non ho voluto ritardare la pubblicazione delle ricerche fatte, anche perchè i rispettivi risultati mi sembrano già per se stessi non privi d'interesse. Del resto,

⁽¹⁾ Dico *erbarii lasciati* perchè per ora almeno non ho alcun motivo di negare al Petrollini anche la paternità dell'erbario A dell'Angelica, del quale tratterò nella prossima Memoria.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia della Stazione Zoologica di Npaoli.

le determinazioni del « tempo di deflusso » furono fatte tutte con lo stesso viscosimetro e nelle stesse condizioni, a una temperatura variabile dai 15° ai 20° C: e prima della determinazione del « tempo di deflusso » di ciascun liquido, spesso anche dopo, fu determinato il « tempo di deflusso » dell'acqua distillata e talora anche dell'acqua di mare, alla stessa temperatura. Il confronto dei valori di t dell'acqua distillata o marina con quelli di t del liquido organico, in ciascun caso, ottenuti nelle stesse condizioni sperimentali, è già per se stesso molto istruttivo, specie quando si riferisce ai sieri di quegli animali che hanno il sangue ricco di sostanze proteiche, a quei sieri cioè che non possono presentare fra loro grandi differenze di peso specifico.

Per quanto riguarda l'intervallo di temperatura, da circa 15° C a circa 20° C (il viscosimetro era tenuto immerso in una grande massa d'acqua, circa 5 litri, alla temperatura della stanza del Laboratorio; la temperatura era misurata mediante un termometro Bodin, su cui poteva leggersi comodamente il centesimo di grado), al fine di apprezzare la dipendenza del « tempo di deflusso » dalle variazioni termiche, basti ricordare che generalmente la viscosità di un liquido varia di circa il 2 % per ogni grado del termometro centigrado.

In simili ricerche, se non si dà, come non si deve dare, molto peso alle piccole differenze nei valori di t , e se si trascura l'influenza che sul « tempo di deflusso », determinato secondo il metodo di Ostwald, esercita il peso specifico del liquido, i valori del « tempo di deflusso » possono essere considerati, se siano sempre confrontati in ciascun caso col valore di t dell'acqua determinato volta per volta, come equivalenti a valori di « viscosità relativa » all'acqua distillata. Io voglio dire che, se si trova il siero del sangue di un'Oloturia avere $t=1$, poniamo, e quello di un Selacio avere $t=2$, e quello di un Cefalopodo avere, poniamo, $t=3$, io ho bene il diritto di affermare che il siero di sangue del Cefalopodo ha una viscosità maggiore di quella del siero del Selacio, e quindi anche di quella del liquido cavitario di un'Oloturia; indipendentemente dall'influenza che sul valore di t possono avere esercitato la differenza del peso specifico fra i tre liquidi e la differenza di uno o due gradi della temperatura alla quale furono fatte le determinazioni; purchè, nei rispettivi casi, i liquidi fossero stati sempre, come infatti lo erano, filtrati fino ad ottenerli limpidissimi, e il volume del liquido messo nel viscosimetro fosse stato sempre lo stesso (circa 4 cm³), in una parola, tutte le altre condizioni fossero state identiche.

Ora sono appunto differenze di quell'ordine che io ho rilevate in queste ricerche, come si vede dando uno sguardo alle seguenti tabelle.

Si pensi, inoltre, che il siero di animali della stessa specie, in condizioni identiche, anche di temperatura, e perfino il siero di uno stesso animale in tempi diversi, presenta differenze degne di nota del « tempo di deflusso », e poi si giudichi se molto peso si debba dare alle piccole differenze di t .

Di grande rilievo sono invece le differenze di viscosità del liquido cavitario o del siero del sangue che si riscontrano nelle varie specie animali, p. e. fra Invertebrati inferiori e superiori, fra Invertebrati e Vertebrati ecc. E l'importanza di esse scaturisce da due ordini di considerazioni. Per quanto riguarda i liquidi interni degli animali, la loro maggiore viscosità dipende sempre principalmente dai colloidi in essi contenuti, cioè dalle sostanze proteiche, le quali più generalmente v'influiscono per la loro quantità, talora anche per la loro qualità. Ora, da un canto, questi colloidi, conferendo i caratteri delle soluzioni colloidali ai liquidi interni, qualche influenza per ciò stesso esercitano sullo svolgimento dei processi fisiologici nei tessuti viventi; e dall'altro canto, liquidi più viscosi oppongono una resistenza maggiore alla forza impellente che tende a farli circolare nei vasi sanguigni o per le cavità del corpo o per gli spazii capillari intercellulari. Da questo punto di vista, un confronto della viscosità del liquido circolante collo sviluppo del cuore e, in generale, del sistema vasale, forse darebbe risultati non privi di interesse. E, da un altro punto di vista, a risultati impreveduti forse ci condurrebbe, quando potesse farsi, il confronto della viscosità del liquido che costituisce l'ambiente interno dell'organismo coll'eccitabilità dei varii tessuti e, in una parola, colle proprietà fisiologiche fondamentali di essi, col loro metabolismo.

Per tale confronto, però, assai più che per il primo, ci mancano i dati necessari.

ESPERIMENTI.

Raccolgo nel seguente quadro i valori medii del tempo di deflusso dell'acqua distillata e dell'acqua marina (presa sempre dalla conduttura interna del laboratorio), alle temperature fra circa 15° C e circa 20° C. Questi valori medii risultano da centinaia di determinazioni fatte a temperature diversissime (sempre comprese fra i limiti detti), talora a temperature che differivano solo di pochi decimi o centesimi di grado.

Raccolgo questi dati numerici in un solo quadro riassuntivo per evitare ripetizioni. Il lettore può ad esso riferirsi, quando considera la temperatura alla quale fu fatta la determinazione di t di questo o quel liquido organico.

Acqua distillata:

Temperatura	t
15°,50 — 16°,50	1'.12" — 1'.10". $\frac{1}{5}$ "
16°,50 — 17°,50	1'.10". $\frac{1}{5}$ " — 1'. 8". $\frac{1}{5}$ "
17°,50 — 18°,50	1'. 8". $\frac{1}{5}$ " — 1'. 6". $\frac{1}{5}$ "
18°,50 — 19°,50	1'. 6". $\frac{1}{5}$ " — 1'. 4". $\frac{1}{5}$ "
19°,50 — 20°,26	1'. 4". $\frac{1}{5}$ " — 1'. 3". $\frac{2}{5}$ "

Acqua di mare:

15°,50 — 16°,50	1'.15". ¹ / ₅ " — 1'.13"
16°,50 — 17°,50	1'.13" — 1'.11"
17°,50 — 18°,50	1'.11" — 1'.10". ⁴ / ₅ "
18°,50 — 19°,50	1'.10". ⁴ / ₅ " — 1'. 8". ³ / ₅ "
19°,50 — 20°,38	1'. 8". ³ / ₅ " — 1'. 6". ¹ / ₅ "

Seguono le determinazioni fatte sui liquidi dei diversi animali, accompagnate da indicazioni concernenti l'aspetto del liquido e la natura di esso, il modo come fu raccolto, ecc. Nell'ordinare le specie animali, ho seguito le indicazioni di Hertwig (¹).

ATTINIE.

Cereactis aurantiaca.

1) 13 dicembre 1907. — Liquido di un'Attinia (*Cereactis aur.*) raccolto tagliando successivamente i diversi tentacoli. Si filtra. Il filtrato è un poco opalescente.

Temperatura	<i>t</i>
19°,58 C	1'.9"
	1'.9"
	1'.9"
	1'.9"

•

VERMI GEFIREI.

Sipunculi.

1) 31 gennaio 1908. — Sangue di quattro *Sipunculus nudus*, ricchissimo di eritrociti e perciò molto colorato. Lo si centrifuga. Come si sa, per effetto della centrifugazione, si separano al fondo i corpuscoli rossi e bianchi e gli elementi sessuali contenuti nel liquido cavitario di *Sipunculus*, ma le *Urnae* vi rimangono sospese. Se però si filtra più volte il siero contenente le *Urnae*, queste rimangono sul filtro, e si ottiene il siero limpido.

a) Siero con *Urnae*:

Temperatura	<i>t</i>
20°,6 C	1'.9". ² / ₅ "
	1'.9". ² / ₅ "
	1'.9". ² / ₅ "
	1'.9". ² / ₅ "

b) Lo stesso siero senza *Urnae*:

Temperatura	<i>t</i>
20°,26 C	1'.9"
	1'.9"
	1'.9"
	1'.9"

(¹) R. Hertwig, Lehrbuch der Zoologie, VII^e Auflage. G. Fischer, Jena, 1905.

2) 21 febbraio 1908. — Liquido cavitario di sette Sipunculi, centrifugato, filtrato. Il filtrato è un poco opalescente.

Temperatura	<i>t</i>
18°,50 C	1'.11''. ² / ₅ ''
	1'.11''. ¹ / ₅ ''
	<u>1'.11''.¹/₅''</u>
	1'.11''. ¹ / ₅ ''

ECHINODERMI. — ASTEROIDI.

Astropecten aurantiacus.

1) 13 dicembre 1907. — Liquido misto di due individui, raccolto in parte pungendo i pedicelli ambulacrali, in parte amputando i raggi dell'animale, bene asciugato per tutta la superficie del corpo. Il liquido ben presto coagula. Si filtra. Il filtrato è un pochino opalescente.

Temperatura	<i>t</i>
19°,80 C	1'.12''. ⁴ / ₅ ''
	1'.12''. ² / ₅ ''
	<u>1'.12''.¹/₅''</u>
	1'.12''. ² / ₅ ''

2) 28 dicembre 1907. — Due grandi *Astropecten aur.* sono perfettamente asciugati per tutta la superficie del corpo. Si raccoglie il liquido che sgorga incidendo e amputando i pedicelli ambulacrali. Liquido torbido, che presto coagula. È anche un poco filante, si appiccica alle pareti dei recipienti di vetro. Lo si filtra due volte. Filtrato limpido.

Temperatura	<i>t</i>
16°,46 C	1'.15''. ¹ / ₅ ''
	1'.15''
	<u>1'.15''</u>
	1'.15''

3) 4 gennaio 1908. — *Astropecten aurantiacus.*

a) Liquido raccolto amputando i soli pedicelli ambulacrali, un poco torbido, contenente linfociti. Filtrato, diventa limpidissimo; i sincizii che rimangono sul filtro formano uno straterello pigmentato giallo-rossastro.

Temperatura	<i>t</i>
15°,74 C	1'.15''
	1'.15''
	<u>1'.15''</u>
	1'.15''

b) Liquido di altri *Astropecten*, raccolto dalle braccia mozzate alle loro estremità. Filtrato, rimane un poco opalescente.

Temperatura	<i>t</i>
15°,74 C	1'.14''. ⁴ / ₅ ''
	1'.15'
	1'.15''
	<u>1'.15''</u>

c) Liquido cavitario degli stessi animali, raccolto incidendo la pelle del dorso, filtrato, limpido.

Temperatura	<i>t</i>
16°,60 C	1'.13''. $\frac{1}{5}$ ''
	1'.13''. $\frac{1}{5}$ ''
	1'.12''. $\frac{3}{5}$ ''
	<hr/> 1'.13''

Asterias glacialis.

1) 4 gennaio 1908. — Liquido raccolto mozzando le braccia e incidendo i pedicelli ambulacrali. Liquido d'aspetto mucoso, torbido. Si formano ben presto numerosi sincizii di linfociti, pigmentati. Si filtra; il filtrato è limpidissimo.

Temperatura	<i>t</i>
17°,00 C	1'.14''. $\frac{1}{5}$ ''
	1'.13''. $\frac{2}{5}$ ''
	1'.13''. $\frac{2}{5}$ ''
	<hr/> 1'.13''. $\frac{2}{5}$ ''

ECHINOIDI.

Spharechinus granularis.

1) 17 gennaio 1908. — Liquido cavitario di un grosso riccio di mare, raccolto mediante una pipetta, a traverso una breccia aperta nel guscio. Liquido di colore giallo-verdastro, che subito coagula. Si filtra; il filtrato è quasi incolore, limpidissimo, il che dimostra che il pigmento è contenuto nei linfociti, e quindi rimane sul filtro.

Temperatura	<i>t</i>
17°,30 C	1'.12''. $\frac{2}{5}$ ''
	1'.14''. $\frac{2}{5}$ ''
	1'.13''
	1'.13''
	<hr/> 1'.13''

OLOTURIE.

Holothuria Poli.

1) 27 novembre 1907. — Si raccoglie il liquido cavitario di quattro Oloturie, mediante un'apertura fatta nella parete del corpo. Il liquido è torbido. Lo si mette a filtrare. Il filtrato è limpidissimo. Siccome durante la filtrazione il liquido sul filtro coagula, la filtrazione si rallenta moltissimo.

a)	Temperatura	<i>t</i>
	15°,28 C	1'.17''. $\frac{3}{5}$ ''
	15°,32	1'.17''. $\frac{2}{5}$ ''
		1'.17''. $\frac{3}{5}$ ''
		<hr/> 1'.17''. $\frac{2}{5}$ ''
b)	15°,40 C	1'.17''. $\frac{2}{5}$ ''
		1'.16''. $\frac{1}{5}$ ''
		1'.16''
		<hr/> 1'.16''. $\frac{2}{5}$ ''

2) 20 dicembre 1907. — Si raccoglie il liquido cavitario di due Oloturie. Si filtra. Filtrato limpidissimo, chiaro come acqua.

Temperatura	<i>t</i>
17°,04 C	1'.11". $\frac{4}{5}$ "
	1'.12"
	1'.12"
	<hr/> 1'.12"

3) 24 dicembre 1907. — Liquido cavitario misto di più Oloturie, filtrato, limpidissimo.

Temperatura	<i>t</i>
17°,68 C	1'.13"
	1'.13"
	1'.13"
	<hr/> 1'.13"

4) 3 gennaio 1908. — Liquido cavitario puro di una grande Oloturia, lasciato a coagulare, filtrato, limpidissimo.

Temperatura	<i>t</i>
19°,30 C	1'.11"
	1'.11"
	1'.11"
	<hr/> 1'.11"

5) 31 gennaio 1908. — Liquido cavitario di cinque Oloturie, lasciato a coagulare spontaneamente; filtrato limpido.

Temperatura	<i>t</i>
20°,20 C	1'.8"
	1'.8"
20°,14 C	1'.8"
	<hr/> 1'.8"

6) 21 febbraio 1908. — Liquido cavitario di sei Oloturie, lasciato coagulare spontaneamente, filtrato. Filtrato limpido.

Temperatura	<i>t</i>
18°,48 C	1', 9". $\frac{3}{5}$ "
	1'.10"
	1'.10"
	<hr/> 1'.10"

MOLLUSCHI. — OPISTOBANCHI.

Aplysia limacina.

1) 13 dicembre 1907. — Liquido cavitario di una *Aplysia limacina*, torbido. Si filtra. Filtrato limpidissimo.

Temperatura	<i>t</i>
19°,54 C	1'.11"
	1'.11". $\frac{1}{5}$ "
	1'.11"
	<hr/> 1'.11"

2) 13 dicembre 1907. — Liquido cavitario di un'altra *Aplysia limacina*. Man mano che i linfociti si agglutinano, formano grumi sempre più grossi, che appariscono colorati in giallo verdastro. Questo liquido è più ricco di linfociti del precedente. Lo si introduce nel viscosimetro senza filtrarlo, dopo che si sono depositati i coaguli più grossi.

a)	Temperatura	<i>t</i>
	19°,88 C	1'.12". ¹ / ₅ "
		1'.12"
		1'.12"
		<hr/> 1'.12"

b) Intanto il liquido si viene spogliando dei linfociti, che si depositano al fondo della branca larga del viscosimetro. Le ulteriori determinazioni di *t* danno:

Temperatura	<i>t</i>
19°,90 C	1'.11"
	1'.11"
	<hr/> 1'.11"

c) Lo stesso liquido filtrato, limpidissimo.

Temperatura	<i>t</i>
19°,90 C	1'.10". ³ / ₅ "
	1'.10". ³ / ₅ "
	1'.10". ³ / ₅ "
	<hr/> 1'.10". ³ / ₅ "

3) 20 dicembre 1907. — Liquido cavitario di *Aplysia limacina*, al quale si è mescolato un poco di secreto violetto del mantello. Filtrato limpidissimo.

Temperatura	<i>t</i>
17°,10 C	1'.14". ² / ₅ "
	1'.14". ² / ₅ "
	1'.14". ² / ₅ "
	<hr/> 1'.14". ² / ₅ "

4) 3 gennaio 1908. — Liquido cavitario di una piccola *Aplysia limacina*, coagulato, filtrato.

Temperatura	<i>t</i>
19°,34 C	1'.15". ¹ / ₅ "
	1'.15"
	1'.15"
	<hr/> 1'.15"

5) 31 gennaio 1908. — Siero di sangue di *Aplysia depilans*, piuttosto colorato in bluastro (blu Tyndall); filtrato limpido.

Temperatura	<i>t</i>
20°,34 C	1'. 9". ⁴ / ₅ "
	1'.10"
	1'.10"
	<hr/> 1'.10"

Pleurobranchus Meckeli.

1) 4 gennaio 1908. — Liquido cavitario raccolto da cinque individui, un poco torbido. Si filtra; filtrato limpidissimo, ma un po' opalescente.

Temperatura	<i>t</i>
16°,10 C	1'.14"
	1'.14"
	1'.13". $\frac{3}{5}$ "
	<u>1'.13".$\frac{4}{5}$"</u>

CEFALOPODI.

Octopus vulgaris.

1) 23 dicembre 1907. — Si raccoglie da un grosso *Octopus* il sangue mediante cannula infissa nell'arteria mentre si fa la respirazione artificiale dell'animale. Dopo pochi minuti si manifestano i segni della coagulazione, sebbene la cannula fosse paraffinata e paraffinato fosse anche il vasetto in cui era raccolto il sangue. Si filtra. Filtrato limpidissimo, violetto.

Temperatura	<i>t</i>
17°,17 C	3'.40". $\frac{4}{5}$ "
	3'.39". $\frac{4}{5}$ "
	3'.39". $\frac{4}{5}$ "
	<u>3'.39".$\frac{4}{5}$"</u>

2) 5 gennaio 1908. — Sangue di altro *Octopus vulgaris*, raccolto mediante cannula infissa nell'arteria, mentre s'intratteneva la respirazione artificiale. Filtrato limpidissimo, violetto.

Temperatura	<i>t</i>
16°,38 C	3'.48". $\frac{2}{5}$ "
	3'.47"
16°,50 C	3'.46". $\frac{3}{5}$ "
	<u>3'.46".$\frac{3}{5}$"</u>

Eledone moschata.

1) 29 novembre 1907. — Si raccoglie il sangue di tre Eledoni, mediante cannula di vetro infissa nell'arteria cefalica. Subito i linfociti si agglutinano, formando i caratteristici sincizii. Si filtra: filtrato limpidissimo, violetto.

Temperatura	<i>t</i>
18°,07 C	2'.58". $\frac{3}{5}$ "
	3'
	2'.57". $\frac{4}{5}$ "
	2'.58"
18°,26 C	2'.57". $\frac{3}{5}$ "
	<u>2'.58"</u>

2) 31 dicembre 1907. — Sangue raccolto da quattro piccole Eledoni, lasciato a coagulare spontaneamente, filtrato: filtrato limpidissimo, violetto.

Temperatura	<i>t</i>
16°,65 C	3'.22". $\frac{3}{5}$ "
	3'.16". $\frac{4}{5}$ "
	3'.16"
	3'.16"
	<u>3'.16"</u>

ARTROPODI. — DECAPODI.

Homarus vulgaris.

1) 10 marzo 1908. — Grande *Homarus vulgaris*. Sangue raccolto dagli arti successivamente amputati. Esso subisce quasi istantaneamente la prima coagulazione. Lo si filtra rapidamente per carta molto sottile e porosa, affinchè non avvenga la seconda coagulazione durante la filtrazione. Si mette la quantità necessaria di sangue nel tubo viscosimetrico e si incominciano a fare le determinazioni di t .

Temperatura	t
20°, 10 C	1'.25"
	1'.26". $\frac{1}{5}$ "
	1'.27". $\frac{2}{5}$ "
20°, 12 C	1'.27". $\frac{4}{5}$ "

Queste determinazioni furono fatte a intervalli variabili da 2 a 3 minuti. Ora si cominciano a fare determinazioni a intervalli noti, ma non costanti.

Ore	Temperatura	t
4 e 38' pm.	20°, 14 C	1'.30"
4 e 43' "	20°, 14	1'.31"
4 e 53' "	20°, 15	1'.31". $\frac{4}{5}$ "
5 e 15' "	20°, 12	1'.34". $\frac{2}{5}$ "
5 e 52' "	20°, 10	1'.39". $\frac{2}{5}$ "

Come si vede, il tempo di deflusso aumenta sempre. Ciò è dovuto al fatto che, mentre si fanno le successive determinazioni, nel sangue si viene svolgendo il processo della seconda coagulazione.

Infatti, lasciato il sangue nel viscosimetro per tutta la notte, la mattina appresso (11 marzo), alle ore 9 lo si trova gelificato, tanto da non poter fare una determinazione di t , perchè esso non scorre più nel recipiente.

Altro sangue dello stesso animale lasciato nelle stesse condizioni è trovato anche coagulato (gelificato).

Invece il siero raccolto dal sangue fatto coagulare la seconda volta mediante sbattimento, è trovato fluido.

Nel sangue di questi animali quindi, nel quale la prima coagulazione sola avviene rapidamente, mentre la seconda avviene assai lentamente, si possono seguire le variazioni della viscosità che accompagnano il processo della coagulazione. Io farò questo fenomeno oggetto speciale di ricerca, da questo punto di vista; ma già dalle determinazioni presenti risulta evidentemente che durante la coagulazione del sangue o plasma ha luogo un aumento progressivo della viscosità, fino a che il plasma non abbia perduto del tutto la sua scorrevolezza.

Maja verrucosa.

1) 17 gennaio 1908. — Liquido raccolto da una dozzina di Maie, amputando gli arti l'uno dopo l'altro. Il liquido subito coagula, con formazione di voluminosi grumi fibrinosi biancastri. Si filtra. Il filtrato è limpidissimo, di colore verde-bluastro.

Temperatura	t
17°, 34 C	1'.44"
	1'.42"
	1'.41". $\frac{3}{5}$ "
17°, 36 C	1'.41". $\frac{3}{5}$ "
	<hr/> 1'.41". $\frac{3}{5}$ "

Maja squinado.

1) 21 gennaio 1908. — Sangue raccolto da un arto amputato di una grossa *Maja squinado*. Coagula subito. Si filtra. Filtrato limpidissimo, di colore verde-bluastro.

Temperatura	<i>t</i>
17°,94 C	1'.34". $\frac{1}{5}$ "
	1'.34"
	1'.34". $\frac{1}{5}$ "
	<u>1'.34".$\frac{1}{5}$"</u>

2) 21 gennaio 1908. — Altra grossa *Maja squinado*. Sangue raccolto da un arto amputato. Filtrato limpidissimo di colore verde-bluastro.

Temperatura	<i>t</i>
18°,04 C	1'.29". $\frac{1}{5}$ "
	1'.29"
	1'.29"
	<u>1'.29"</u>

La formazione della fibrina nel sangue di questo animale fu più scarsa.

3) 27 febbraio 1908. — Siero di sangue di *Maja squinado*, lasciato a coagulare spontaneamente per 16 ore, decantato, filtrato. Filtrato limpidissimo, di color verde-bluastro.

Temperatura	<i>t</i>
16°,38 C	1'.32". $\frac{3}{5}$ "
	1'.32". $\frac{3}{5}$ "
	1'.32". $\frac{3}{5}$ "
	<u>1'.32".$\frac{3}{5}$"</u>

Matematica. — *Sul determinante di Wronski.* Nota del dottore L. ORLANDO, presentata dal Corrispondente G. CASTELNUOVO.

Supponiamo che $y_1(x), y_2(x), \dots, y_n(x)$ siano funzioni reali della variabile reale x , e ammettano le derivate fino all'ordine $n - 1$. Il determinante

$$W(x) = \begin{vmatrix} y_1(x) & y_2(x) & \dots & y_n(x) \\ y_1'(x) & y_2'(x) & \dots & y_n'(x) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ y_1^{(n-1)}(x) & y_2^{(n-1)}(x) & \dots & y_n^{(n-1)}(x) \end{vmatrix},$$

formato colle funzioni $y_1(x), y_2(x), \dots, y_n(x)$ e colle loro derivate fino all'ordine $n - 1$, si suole chiamare determinante di Wronski, o semplicemente si chiama Wronskiano delle funzioni date.

Se le funzioni $y_1(x), y_2(x), \dots, y_n(x)$ sono legate da una relazione lineare, cioè

$$(1) \quad L(x) = \lambda_1 y_1(x) + \lambda_2 y_2(x) + \dots + \lambda_n y_n(x) = 0,$$

dove le grandezze λ sono non tutte zero, e sono indipendenti da x , allora, con $n - 1$ derivazioni e con un richiamo ad un'elementare proprietà dei sistemi di equazioni lineari, si dimostra agevolmente che $W(x)$ rappresenta lo zero, in tutto l'intervallo nel quale la funzione $L(x)$ è nulla e le $y(x)$ sono derivabili nel modo anzidetto.

Viceversa, si domanda: se $W(x)$ rappresenta lo zero, esisterà fra le n funzioni $y_1(x), y_2(x), \dots, y_n(x)$ una relazione lineare del tipo (1), valida in tutto l'intervallo nel quale $W(x)$ rappresenta lo zero?

Si soleva rispondere affermativamente, non tanto per un vero e fondamentale errore, quanto per un'omissione: non si precisava cioè in quale intervallo si dovesse il teorema ritenere valido. Il prof. Peano ⁽¹⁾, colla sua consueta acutezza, osservò che, senza aggiungere una nuova condizione, tale risposta affermativa non si poteva dare; e costruì l'esempio delle due funzioni

$$y_1(x) = x^2 \qquad y_2(x) = x|x|,$$

definite e derivabili per ogni x reale. Esse hanno il determinante di Wronski sempre uguale a zero, per ogni x reale; eppure non esiste una sola relazione lineare che le vincoli, tanto per x positivo quanto per x negativo: per x positivo è nulla la loro differenza, e per x negativo la loro somma. Ed il Peano stesso enunciò, dopo tale esempio, e dimostrò il teorema seguente: se in un intervallo è zero $W(x)$, *ma senza che esista nell'intervallo nessuna radice comune a tutti gli aggiunti dell'ultima linea orizzontale di questo determinante*, allora intercede fra le funzioni $y_1(x), y_2(x), \dots, y_n(x)$ una relazione del tipo (1), valida in tutto l'intervallo.

La difficoltà di ricercare se esistano radici comuni a tutti questi n aggiunti dell'ultima linea orizzontale di $W(x)$ getta un'ombra di sfiducia sopra un teorema che rende in analisi ottimi servizi; perciò vedremo se, pur riconoscendo l'esattezza dell'osservazione del Peano, non si possa diminuire la difficoltà da essa creata.

Dal modo stesso nel quale il prof. Peano dimostra il suo teorema, risulta che, in ogni intervallo nel quale non cadano radici comuni agli n aggiunti considerati, il teorema è valido. È ben facile vedere che, se tutti questi aggiunti non sono identicamente zero, nel quale caso ci ridurremmo a considerare soltanto $n - 1$ fra le funzioni $y(x)$, allora deve esistere un intervallo, sia pure molto piccolo, che non ne contenga le radici. Ciò si vede subito, considerando che le $y(x)$ e le loro derivate fino all'ordine $n - 2$ sono funzioni continue di x . E allora il teorema si potrebbe enunciare, rimanendo nelle considerazioni del Peano, nel modo seguente: se $W(x)$ è zero, esiste un intervallo nel quale intercede fra le funzioni $y_1(x), y_2(x), \dots, y_n(x)$ una relazione del tipo (1).

⁽¹⁾ *Sul determinante Wronskiano*. Rendiconti R. Accademia dei Lincei, vol. VI, 1897, 1° semestre, pag. 413.

Fin qui nulla di nuovo; ma, se consideriamo invece che nelle applicazioni del teorema in parola non si sogliono mai adoperare funzioni che possano annullarsi in un tratto continuo senza essere nulle in tutto il loro intervallo d'esistenza, allora vediamo subito che la funzione $L(x)$, uguale a zero nell'intervallo, sia pure piccolo, che non contiene radici dei suddetti minori, sarà uguale a zero in tutto il rimanente dell'intervallo nel quale esistono le y e la funzione W .

Da questo punto di vista, *escludendo cioè le funzioni così anomale che loro combinazioni razionali presentino, senza essere identicamente nulle, infinità continue di zeri*, noi possiamo alleggerire alquanto la dimostrazione del Peano, e quella riferita nel libro di Calcolo del Vivanti ⁽¹⁾.

Chiamiamo A_{rs} gli aggiunti degli elementi $y_s^{(r-1)}(x)$ del determinante $W(x)$. Derivando per linee A_{ns} , noi otteniamo $n - 2$ determinanti nulli, e uno $= -A_{n-1s}$, dunque sarà $A'_{ns} = -A_{n-1s}$.

Noi supponiamo, come si è prima accennato, *che siasi già dimostrato il teorema fino all'ordine precedente*. E allora l'annullarsi di $W(x)$ ci lascia dedurre che la matrice

$$\begin{vmatrix} A_{n-11} & A_{n-12} & \dots & A_{n-1n} \\ A_{n1} & A_{n2} & \dots & A_{nn} \end{vmatrix}$$

o anche

$$\begin{vmatrix} A'_{n1} & A'_{n2} & \dots & A'_{nn} \\ A_{n1} & A_{n2} & \dots & A_{nn} \end{vmatrix}$$

è di caratteristica non superiore a 1.

Mettiamoci ora in un intervallo che eviti le radici di A_{n1} , quelle di A_{n2} , e di ogni altro aggiunto dell'ultima linea di $W(x)$. Esisterà un intervallo che le eviti? Certamente sì, perchè la funzione $A_{n1} A_{n2} \dots A_{nn}$ della variabile x è continua ed è diversa da zero.

E allora deduciamo subito

$$\frac{A'_{n1}}{A_{n1}} = \frac{A'_{n2}}{A_{n2}} = \dots = \frac{A'_{nn}}{A_{nn}},$$

cioè in generale

$$\frac{A'_{ns} A_{n1} - A'_{n1} A_{ns}}{A_{n1}^2} = 0,$$

cioè $A_{ns} = A_{n1} k_s$, dove k_s è costante ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Pag. 118, § 114.

⁽²⁾ Diversa evidentemente da zero. Se poi alcuna delle A risultasse identicamente nulla, ci troveremmo in un caso relativo a meno di n funzioni y , che supponiamo già discusso, e, come tale, non consideriamo.

Ma, per una proprietà ben nota dei determinanti, si può scrivere

$$A_{n1} y_1(x) + A_{n2} y_2(x) + \cdots + A_{nn} y_n(x) = 0$$

cioè

$$A_{n1} [y_1(x) + k_2 y_2(x) + \cdots + k_n y_n(x)] = 0$$

dove le k sono costanti. Ma A_{n1} non è zero, dunque vale fra le $y_1(x)$, $y_2(x)$, ..., $y_n(x)$ una relazione del tipo (1). Essa vale in un intervallo che non contenga nessuna radice di nessuna delle funzioni A_{n1} , A_{n2} , ..., A_{nn} ; ma, per la riserva dianzi fatta, essa vale anche in tutto l'intervallo d'esistenza delle funzioni $y(x)$ e delle loro derivate fino all'ordine $n - 1$.

Chimica. — *Sui ferrinitrososolfuri* ⁽¹⁾. Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Proseguendo nello studio dei nitrososolfuri, nella direttiva tracciata dalle mie ricerche ed ipotesi, comunicate nelle mie Note precedenti, prima di pubblicare le indagini e alcune delle considerazioni che esporrò avrei atteso di avere un più copioso materiale di nuove esperienze; ma una Nota recente di I. Bellucci e P. Cesaris ⁽²⁾ rende necessaria questa mia comunicazione ⁽³⁾.

Il Bellucci eseguisce le mie scissioni ⁽⁴⁾ con solfato di argento ed acido solforico, e trova che per ogni ione $[\text{Fe}_4 \text{S}_3 (\text{NO})_7]'$ si svolgono quattro molecole di NO ed una e mezzo di N_2O . Ma io ho dimostrato che occorrono altre tre valenze positive, fornite da un ossidante, affinchè si svolgano sette molecole di NO. Con il solfato di argento si svolgono miscele di biossido e di protossido di azoto: questo io l'avevo provato ⁽⁵⁾ e previsto. Facilmente dalla mia reazione I) $[\text{Fe}_4 \text{S}_3 (\text{NO})_7]' + 3\text{Fe}^{\cdot\cdot} = 7\text{Fe}^{\cdot\cdot} + 7\text{NO} + 3\overset{\text{II}}{\text{S}}$ si deduceva, per quei casi in cui si formavano quattro ioni ferrosi sotto l'azione del solo solfato di argento ⁽⁶⁾, la reazione II) $[\text{Fe}_4 \text{S}_3 (\text{NO})_7]' + 3\text{H}^{\cdot} = \text{Fe}^{\cdot\cdot} + 4\text{NO} + 1 + \frac{1}{2} \text{N}_2\text{O} + 1 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + 3\overset{\text{II}}{\text{S}}$. E dal confronto di queste due

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, vol. XVII, I, pag. 584.

⁽³⁾ Questa mia Nota era già stata presentata, quando apparve una nuova comunicazione di Bellucci e De Cesaris (Questi Rend. pag. 545). Avevo già notato con piacere che Bellucci si occupava delle mie esperienze, e si serviva delle reazioni che io avevo studiato. Ora noto pure con piacere come egli ammetta che almeno alcuni gruppi nitrosilici possano fungere da residui alogenici; ma desidero porre in rilievo, che io per primo ho riconosciuto, sperimentalmente e teoricamente, la necessità di tale ipotesi.

⁽⁴⁾ Questi Rendiconti, vol. XVI, II, pag. 546.

⁽⁵⁾ Questi Rendiconti, vol. XVII, I, pagg. 205-206.

⁽⁶⁾ Questi Rendiconti, vol. XVII, I, pag. 204.

reazioni, ricollegando la seconda con la formazione di acido iponitroso⁽¹⁾ nell'azione dei sali d'argento, da me osservata⁽²⁾, io ho dedotto che per lo meno tre atomi di azoto del gruppo (NO)₇ dovevano subire una reazione del tipo: $\text{Fe}^{\cdots} + (\text{NO})' = \text{Fe}^{\cdots} + \text{NO}$. Tale reazione si sarebbe estesa anche agli atomi di ferro dell'ione complesso nel caso che essi fossero ferrici. Con il simbolo (NO)' io ho voluto solo indicare la funzione alogenica, sia essa indiretta o diretta rispetto al ferro, di almeno alcuni gruppi nitrosilici dei sali di Roussin, e quindi lo stato di riduzione dell'azoto rispetto al biossido, prescindendo da ogni ipotesi sulla loro natura, solo escludendo che essi appartengano all'acido iponitroso. Che esercitino in realtà una funzione alogenica lo dimostra la formazione di iponitrito di argento per semplice doppio scambio, l'ossidazione che essi debbono subire per generare NO; questa ossidazione, di cui è incapace con certi ossidanti l'acido iponitroso, l'aggruppamento $\text{N}_2\text{O}_2''$, fa escludere che essi appartengano a quell'acido.

In via assoluta, come ho già esposto, si deve ammettere che per lo meno una parte del ferro è ferrica nei nitrososolfuri: con questo si deve riconoscere che la reazione di riduzione avviene anche nell'interno dell'ione complesso. Il Bellucci nega che una tale riduzione possa avvenire⁽³⁾: ma se, come egli stesso riconosce, il gruppo (NO)₇ riduce tre atomi ferrici estranei all'ione del nitrososolfuro, perchè non dovrebbe ridurre quelli contenuti in esso, con i quali al momento della scissione è anche in più intimo contatto? Nè la reazione I) avviene in condizioni anormali, non a temperatura elevata: nel semplice doppio scambio.

Bellucci afferma che il gruppo (NO)' dei nitrososolfuri non ha potere riducente in ambiente alcalino⁽⁴⁾, solo perchè non riduce il ferro ferrico in quelle condizioni a ferroso. Ma l'ossido ferroso agisce costantemente da riducente in presenza di alcali sui composti ossigenati dell'azoto: può ridurli fino ad ammoniacale. Bellucci stesso sa che il NO può venire ridotto a N_2O . L'idrossilamina riduce il ferro in ambiente acido a ferroso, ma è ridotta dall'idrato ferroso. Dato che il ferro preesista nei nitrososolfuri allo stato ferrico, sotto l'azione degli alcali rimarrà tal quale, e si separerà in quella forma; l'azoto si svolgerà in uno stato di riduzione equivalente a quello in cui è contenuto nell'ione complesso. Per giudicare delle proprietà riducenti dei gruppi nitrosilici in ambiente alcalino, occorrerà intervenire con ossidi capaci di agire in quelle condizioni come ossidanti. Io ho osservato, ora, che per azione dell'HgO sul tetranitrososolfuro di potassio $\text{K Fe S(NO)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, in soluzione alcalina si svolge NO, e che si formano anche quantità più o

(¹) Per la scissione irreversibile di $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$.

(²) Questi Rendiconti, vol. XVII, 1, pag. 204.

(³) Bellucci e De Cesaris, loc. cit., pag. 428.

(⁴) Bellucci e De Cesaris, loc. cit., pag. 429.

meno rilevanti di nitrito alcalino ⁽¹⁾, si formano solo quantità molto lievi di N₂O; l'Ag₂O si comporta in maniera analoga. Anche in presenza di alcali può avvenire la reazione: (NO)' + ⊕ = NO ⁽²⁾.

Per quanto riguarda il ferro non ripeterò qui le considerazioni che già ho fatto. Bellucci, oltre citare le sue scissioni con acido cloridrico delle quali ho già discusso ⁽³⁾, in appoggio alla sua tesi dice che la formazione dei nitrososolfuri sotto l'azione dei solfuri alcalini fa escludere in essi il ferro trivalente. A questo proposito ricorderò prima la sintesi di Hofmann del sale NH₄.Fe₄S₃(NO)₇ per azione del NO sul solfuro ferroso sospeso in acqua: qui l'azoto viene ridotto fino ad ammoniaca in parte, ed in parte in quella forma (NO)' equivalente per grado di ossidazione al N₂O. Che l'agente riduttore sia il ferro è lecito supporre pensando che una tale sintesi non ha luogo con solfuri di altri metalli pure affini al ferro, nei quali il solfo pure si ossida con grande facilità. Io ho paragonato l'azione riducente del solfuro ferroso a quella dell'ossido.

D'altra parte nella sintesi di Pavel ⁽⁴⁾, quando alla miscela di nitrito e di solfuro alcalino è stata aggiunta la quantità necessaria di solfato ferroso, tutto il solfuro alcalino è stato decomposto. Le proporzioni sono: 19FeSO₄ + 13K₂S + 14NaNO₂. Pavel ha poi notato che un eccesso di solfuro alcalino nuoce al rendimento della reazione: il solfuro agisce sul sale di Roussin generando solfosali ferrosi e ferrici. Infine ricorderò che fra i prodotti secondari della reazione di Pavel si ritrovano prodotti ferrici.

Bellucci nota inoltre che sui sali di Roussin agiscono solo gli ossidanti e non i riducenti (i riducenti da lui adoperati). Osserverò prima che la resistenza a certi riducenti, come già notai, può anche illustrare lo stato di riduzione dei gruppi NO. Poi che egli confonde l'azione ossidante del permanganato, del persolfato, dell'iodio con quella degli ossidanti da me adoperati: sali ferrici, rameici, mercurici ⁽⁵⁾. Quelli agiscono ossidando tutti gli elementi dell'ione complesso: solo l'azione ossidante dei secondi mi ha permesso di parlare di un potere riducente dei gruppi nitrosilici dei nitrososolfuri. E l'azione di quegli ossidanti blandi è accompagnata da una scissione dell'ione complesso, precipitando il solfo come solfuro insolubile.

Infine entrerà in alcuni dettagli per quello che riguarda l'aggruppamento (NO)' dei nitrososolfuri. L'aggruppamento (NO)₇ dispiegando valenze alogen-

⁽¹⁾ Anche nelle ossidazioni dell'idrossilamina con HgO si forma acido nitroso. A. Thun, *Monasthefte für Chemie*, XIV (1893) pag. 305.

⁽²⁾ Sulle proprietà riducenti in ambiente e acido e alcalino dei gruppi nitrosilici dei nitrososolfuri-tetra riferirò tra breve.

⁽³⁾ Idem. Vol. XVII, I, pag. 203.

⁽⁴⁾ Pavel. *Berichte*, XV, II; pagg. 2601-2602.

⁽⁵⁾ Bellucci dice che Roussin e Rosenberg usarono il solfato di rame, come ossidante sui nitrososolfuri. Prima di me nessuno aveva supposto l'azione di quel sale come ossidante, in parte, nessuno aveva notata la formazione di solfuro rameoso.

niche, fornisce in alcune scissioni acido iponitroso. Gli aggruppamenti che possono fornire acido iponitroso si possono ricondurre a tre, che naturalmente si equivalgono come grado di ossidazione dell'azoto: l'acido iponitroso stesso, $\text{HO} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{OH}$; il residuo della nitrosoidrossilamina, $\text{ON} - \text{NH} \cdot \text{OH}$; il nitrossile, HNO , residuo anidrico della diossiammoniaca ⁽¹⁾. Il primo va escluso in base ai fenomeni di ossidazione da me studiati: rimane da distinguere fra i due ultimi. Il residuo della nitrosoidrossilamina potrebbe venire ossidato a NO : non ci sono dati sufficienti per escludere quel gruppo. Il residuo della diossiammoniaca potrà subire una tale ossidazione. La diossiammoniaca ha un potere riducente notevole ⁽²⁾: riducendo i sali ferrici non può generare che NO . Si ammette in generale che l'idrossilamina venga ossidata a diossiammoniaca dai sali ferrici; non sempre però la riduzione del ferro corrisponde alla sola formazione di N_2O , anzi si nota spesso una riduzione molto più avanzata ⁽³⁾, evidentemente per formazione di NO : in questi casi la diossiammoniaca manifesterebbe le sue proprietà riducenti. Per decidere adunque a quale di questi due tipi si debba ricondurre l'aggruppamento $(\text{NO})'$ dei nitrososolfuri, e per decidere, forse, se una sola di queste due forme è contenuta nei sali di Roussin, occorrono altre indagini. E per tutto ciò io ho indicato un gruppo $(\text{NO})'$, senza pronunciarmi sulla sua natura; si potrà discutere se quel simbolo da me adottato è più o meno proprio, ma mai negare il puro portato delle mie esperienze: la funzione alogenica di almeno alcuni gruppi nitrosilici, il loro potere riducente, ossidandosi a NO . E con questo io non ho attribuito ad essi « *delle proprietà che non trovano alcun riscontro nel comportamento noto dei comuni ossidi dell'azoto* », come Bellucci si esprime; invece delle proprietà possedute da qualche composto ossigenato dell'azoto: che contiene o che può cedere quest'elemento in una delle due forme su accennate, ad esempio.

Scopo principale di questa mia Nota era di porre in evidenza il problema dell'azoto, come ora si presenta, nei sali di Roussin: prima dei miei lavori non era possibile porlo in quella forma precisa nella quale io l'ho posto. Bellucci subordina il problema dell'azoto al problema del ferro; ma quello sorgerebbe egualmente anche se i nitrososolfuri potessero essere sali completamente ferrosi ⁽⁴⁾. Si suppongano tutte le strutture possibili, si co-

(1) Dovrebbe anche considerarsi l'aggruppamento $\begin{array}{c} \text{O} : \text{N} - \\ \parallel \\ \text{O} : \text{N} - \end{array}$ che J. Sand ha supposto

esistente nelle sue cobalti-nitrosoammine. Ma sull'esistenza reale di quel gruppo non si hanno finora prove.

Io non ho mai escluso, come Bellucci mi attribuisce, che nei nitrososolfuri possa esistere il gruppo — NO . Vedi questi Rendiconti, vol. XVI, II, pag. 659; vol. XVII, I, pag. 206.

(2) Angeli e Angelico. Questi Rendiconti, vol. XVII, I, pag. 206.

(3) Raschig, Liebig's Annalen, 241, pag. 190.

(4) Cambi, in questi Rendiconti, vol. XVII, I, pag. 302.

struiscano pure gli anelli atomici più complessi, come Bellucci vorrebbe ora ⁽¹⁾, e siano essi in virtù di quante valenze secondarie si possano invocare: ma almeno alcuni gruppi nitrosilici debbono esercitare una valenza alogenica, in una funzione diversa dall'acido iponitroso ⁽²⁾.

Chimica. — *Azione dell'idrossilamina sui chetoni del tipo* R. CH : CH . CH : CH . CO . R. Nota di R. CIUSA e A. TERNI ⁽³⁾, presentata dal Socio CIAMICIAN.

In una Nota precedente uno di noi ha iniziato lo studio dell'azione dell'idrossilamina sui chetoni del tipo: R. CH : CH . CH : CH . CO . R. ⁽⁴⁾.

Il cinnamilidenacetone



ed il cinnamilidenacetofenone



si comportano coll'idrossilamina assai diversamente: mentre il primo, bollito per sei ore con cloridrato di idrossilamina in presenza di acetato sodico, non dà che l'ossima, il secondo, nelle stesse condizioni di esperienza, fornisce un'idrossilaminossima.

Evidentemente il gruppo benzoico del cinnamilidenacetofenone, ed il gruppo acetilico del cinnamilidenacetone influiscono diversamente sul doppio legame, nel senso che il gruppo benzoico facilita l'addizione dell'idrossilamina ⁽⁵⁾.

⁽¹⁾ Bellucci e De Cesaris, idem, pag. 429.

⁽²⁾ Si noti che per escludere l'acido iponitroso nei sali di Roussin non basta la determinazione del peso molecolare. Pure nella molecola semplice potevano essere contenuti alcuni residui di quell'acido. Solo i fenomeni di ossidazione la fanno escludere in via assoluta, come preesistente.

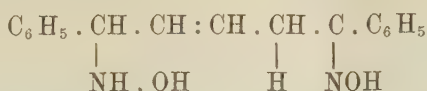
Finora non si conoscono con sicurezza altri derivati puramente metallici in cui sia contenuto il gruppo nitrosilico monovalente in forma diversa dall'acido iponitroso.

⁽³⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽⁴⁾ Questi rendiconti XV, 2°, 455. A pagina 457 di questa Nota la formula grezza della cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima è errata: invece di $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2$, bisognava scrivere $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{C}_2\text{O}_3$; come pure per errore di stampa nella stessa pagina alla riga 25 è scritto cinnamilidenacetoneidrossilaminossima, invece di cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima.

⁽⁵⁾ A questo proposito ho voluto studiare comparativamente il contegno del benzilidenacetone e del benzilidenacetofenone coll'idrossilamina: anche in questo caso il benzilidenacetone dà l'ossima normale, mentre il benzilidenacetofenone nelle stesse condizioni di esperienza dà l'idrossilaminossima. Ciò verrà pubblicato in una prossima Nota.

In quella Nota è stato pure iniziato lo studio della costituzione della cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima, per la quale fu presa in considerazione la formula



in relazione alla teoria di Thiele sui doppi legami: ciò formerà oggetto di una prossima Nota.

Continuando lo studio della reazione fra cinnamilidenacetofenone e idrossilamina, abbiamo voluto vedere se, come era da aspettarsi, si formassero altre sostanze oltre l'idrossilaminossima e l'ossima. Ed infatti, oltre queste sostanze già descritte nella Nota precedente, e che bisognerà chiamare rispettivamente α -idrossilaminossima e α -ossima, siamo riusciti ad isolare piccole quantità di una β -idrossilaminossima e di una β -ossima. Si ottiene pure, assieme a molta resina, un'altra sostanza insolubile negli alcali, molto facilmente di natura oxazolica, che non fu potuta caratterizzare, data la sua piccola quantità (gr. 0,05 circa di sostanza pura).

Sicchè le sostanze che si possono ottenere facendo agire l'idrossilamina sul cinnamilidenacetofenone, sono:

l' α -cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima . . .	P. F.	161°
l' α -cinnamilidenacetofenonossima	"	135
la β -cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima . .	"	196
la β -cinnamilidenacetofenonossima	"	139-140
sostanza insolubile negli alcali	"	124

L' α e la β -idrossilaminossima riducono entrambe il liquore di Fehling ed il nitrato di argento ammoniacale; sono solubili nella potassa alcoolica, e la soluzione presto s'intorbidisce. L' α -idrossilaminossima è molto instabile: si altera bollita cogli alcali e cogli acidi. Bollita per 5 minuti con acido acetico, perde idrossilamina e si trasforma nell' α -ossima: per questa instabilità non se ne può preparare il benzoilderivato.

Essendo i punti di fusione delle due ossime assai vicini (risp. 135°, 139-140°), e poco differenti le altre proprietà fisiche, ne abbiamo preparati i benzoilderivati: i punti di fusione dei due derivati sono: 125° per l' α -ossima e 137° per la β -ossima.

Allo scopo di avere il maggior numero di dati possibile sulla costituzione dell' α -idrossilaminossima, ne abbiamo voluto studiare il comportamento fisiologico in confronto all' α -ossima ed al chetone stesso. Le esperienze in proposito furono eseguite nell'Istituto di farmacologia sperimentale dell'Università di Camerino, diretto dal prof. R. Luzzatto, al quale qui porgiamo i nostri ringraziamenti. È interessante il modo come l'azione fisiologica del che-

tone si trasforma, quando si passa successivamente all'ossima, ed alla idrossilaminossima. Il cinnamilidenacetofenone può essere sopportato anche in grandi dosi senza alcun disturbo: nelle urine si hanno grandi quantità dei così detti acidi resinoidi.

L' α -ossima, benchè più tossica del chetone, può essere sopportata anche in ragione di 4-5 gr. per giorno: nelle urine si riscontrano gli acidi resinoidi, assieme a grandi quantità di uroroseina.

L' α -idrossilaminossima è una sostanza molto tossica, paragonabile sotto questo riguardo, alla fenilidrossilamina ⁽¹⁾ ed alla idrossilamina ⁽²⁾ stessa: ciò che sta in accordo colla formula di costituzione ammessa per tutte le idrossilaminossime nelle quali si ha il gruppo $-NH.OH$ libero, al quale è dovuta la grande tossicità.

Ciò che è soprattutto interessante in queste ricerche è l'uroroseinuria che abbiamo osservato nei conigli dopo la somministrazione dell' α -ossima. L'uroroseinuria si ha soltanto nei casi di malattie molto gravi ed a lungo decorso (carcinoma, tifo, osteomalacia, ecc.): ora questa proprietà dell' α -ossima di produrre una uroroseinuria sperimentale, ciò che non era stato mai osservato, può avere un notevole interesse per la conoscenza della uroroseina, i cui rapporti colla urobilina, e quindi colla ematina, sono ancora discussi, ma di una grande importanza fisiologica.

Altre ossime (benzaldossima, piperonaldossima, acetofenonossima, cinnamaldossima) che furono studiate sotto questo punto di vista, non sono capaci di produrre l'uroroseinuria.

PARTE SPERIMENTALE.

Per lo studio dei prodotti secondari della reazione fra cinnamilidenacetofenone ed idrossilamina, è necessario partire da quantità piuttosto grandi di chetone, perchè, come abbiamo già detto, questi prodotti secondari si formano in assai piccole quantità.

A gr. 100 di chetone sciolti in alcool si aggiungono gr. 50 di cloridrato di idrossilamina, e gr. 120 di acetato sodico cristallizzato, pure sciolti in alcool. È bene impiegare la più piccola quantità possibile di alcool capace di sciogliere le tre sostanze all'ebollizione. Il tutto, senza filtrare il cloruro di sodio formatosi, si fa bollire a ricadere per 6 ore; si filtra, e dal liquido filtrato si separa l' α -idrossilaminossima, che si ottiene pura dopo una cristallizzazione dall'alcool. Dalle acque madri, dopo aver distillato circa la metà dell'alcool, si separa tutta l' α -ossima, che contiene non piccole quantità del-

⁽¹⁾ Lewin, Arch. f. exp. Path. u. Pharmac. 35 401. E. Meyer, Z. f. Phy. Ch. 46, 497.

⁽²⁾ Bertoni e Raimondi, Rend. Ist. Lombardo [2], 15, 122. Lewin, Arch. f. Exp. Path. u. Pharmac. 20, 306, 37, 65. Löw, Pflüger's Arch. 35, 516.

l' α -idrossilamonossima, assieme ad un poco di β -ossima. Per avere l' α -ossima pura, basta cristallizzare questa ossima grezza da molto alcool, separando prima la parte (l' α -idrossilaminossima) che stenta a sciogliersi nell'alcool caldo non ancora bollente.

Dalle acque madri della reazione, lasciate a sè, si separa assieme a della resina una sostanza cristallina, che, lavata con alcool e cristallizzata dall'alcool, assume la forma di aghetti bianchi fondenti a 139-140°.

All'analisi dà dei numeri che concordano con quelli richiesti da un isomero dell'ossima fondente a 135°.

gr. 0,1730 di sost. fornirono 8,4 cm³ di N (a 23° e 761 mm.)

$C_{17}H_{14} : NOH$ Calc. N 5,62. Trovato 5,45 %.

Questo nuovo derivato si scioglie negli alcali in presenza di poco alcool con colorazione gialla, e fornisce facilmente un derivato benzoilico. È quindi un'ossima.

Il derivato benzoilico, preparato col metodo di Baumann e Schotten, si presenta sotto forma di aghetti bianchi fondenti a 137°.

gr. 0,1265 di sost. fornirono cm³ 4,5 di N (a 24° e 755 mm.)

$C_{17}H_{14} : NO \cdot CO C_6H_5$ Calc. N 3,91. Trovato 3,93.

Fu anche preparato il derivato benzoilico dell' α -ossima collo stesso metodo. Questo derivato cristallizza dall'alcool in forma di aghetti bianchi fondenti a 125°.

gr. 0,1952 di sost. diedero 7 ccm. di N ($l = 27^\circ$, $P = 758$ mm.)

$C_{17}H_{14} : NO \cdot CO C_6H_5$ Calc. N. 3,91. Trovato 3,92.

Dalle acque madri della reazione, lasciate a sè, non si separa che sostanza resinosa: il liquido brunastro denso e fortemente acido per acido acetico, viene versato in una soluzione di potassa al 10 % agitando continuamente. La quantità di potassa deve essere regolata in modo, che alla fine dell'operazione il miscuglio abbia reazione fortemente alcalina. Si separa in questa maniera immediatamente una sostanza resinosa che viene eliminata per decantazione e dalla quale non si riesce ad estrarre alcuna sostanza cristallina. Dal liquido alcalino si separa lentamente una sostanza che cristallizza dall'alcool sotto forma di squame lucenti e fondenti a 124°. Per la piccola quantità di sostanza pure ottenuta (gr. 0,05) non fu possibile farne l'analisi: contiene azoto, e data la sua insolubilità negli alcali, è molto facile che si tratti di sostanza di natura oxazolica.

Dal liquido alcalino, facendovi passare una corrente di anidride carbonica, si ottiene, assieme a molta resina, una sostanza bianca che viene purificata mediante ripetute cristallizzazioni dall'alcool, e che all'analisi for-

nisce dei numeri corrispondenti a quelli richiesti da un isomero della idrossilaminossima.

gr. 0,1529 di sost. fornirono gr. 0,4048 di CO_2 e gr. 0,0865 di H_2O

gr. 0,1390 di sost. fornirono $12,4 \text{ cm}^3$ di N (a 25° e 761 mm.)

$\text{C}_{17}\text{H}_{14} = \text{NOH} \cdot \text{NH}_2\text{OH}$ Calc. C: 72,34; H: 6,37; N: 9,92.

Trov. C: 72,20; H: 6,32; N: 9,90.

Questa β -idrossilaminossima fonde a 196° ; è poco solubile in alcool anche a caldo, e cristallizza sotto forma di piccole squamette bianche. Si scioglie nella potassa e negli acidi, cui sia stato aggiunto dell'alcool, riduce fortemente a caldo il liquore di Fehling e la soluzione di nitrato di argento ammoniacale.

Dal liquido saturato con anidride carbonica, per aggiunta di acido cloridrico non si separa sostanza cristallina, nè in altro modo siamo riusciti ad ottenere altri prodotti.

L'uroroseina fu ottenuta bollendo con carbone animale l'urina dei conigli, cui era stata somministrata l' α -ossima. In questa maniera l'uroroseina rimane per la massima parte nel carbone animale, dal quale si può estrarre con alcool o con etere.

La soluzione alcoolica, fortemente colorata in rosso rubino, dà allo spettroscopio la stria caratteristica della uroroseina, già fissata da Garrod e Hopkiens in 551 (1).

I particolari delle esperienze eseguite sugli animali, sia con l' α -ossima, sia con la benzaldossima, piperonalossima, cinnamaldossima, acetofenonossima, verranno pubblicati altrove.

Chimica. — *Azioni catalitiche dei metalli suddivisi sui composti azotati* (2). Nota di M. PADOA e G. SCAGLIARINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Azione del nickel sulla tetraidrochinolina. — Nello studio dei prodotti di idrogenazione della chinolina, uno di noi con A. Carughi (3) osservò la trasformazione di questo corpo in metilchetolo. La interpretazione, a nostro parere più plausibile, di questa trasformazione nucleare venne già data in quella occasione; tuttavia ritenemmo utile, per chiarire maggiormente l'andamento della reazione, di esaminare l'azione del nickel sulla tetraidrochi-

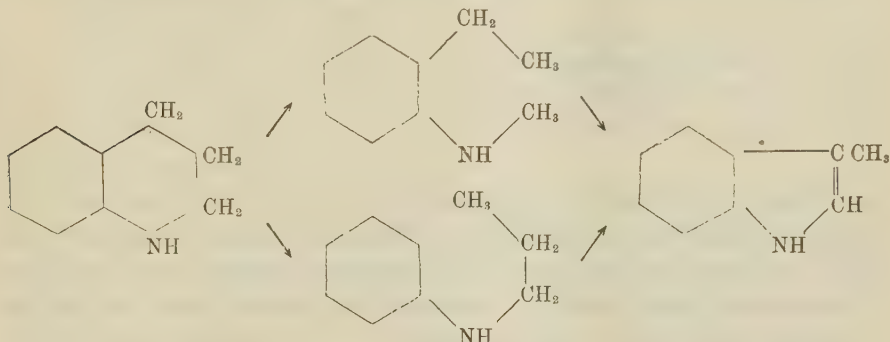
(1) I. of Physiolog. 20, 112; vedi anche Rosin, Deutsche medic. Wochenschrift 19, 51; Nencki e Sieber I. f. pract. Chemie 134, 333.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(3) M. Padoa e A. Carughi. Questi Rendiconti, 1906, II, 113.

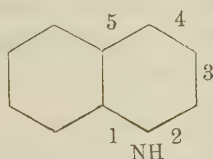
nolina. Si ammise infatti che nell'idrogenazione della chinolina si rompa uno dei due doppi legami del nucleo azotato, e successivamente si richiuda l'anello, con formazione di metilchetolo; ora noi abbiamo pensato che sarebbe stato interessante vedere quale azione avrebbe manifestata il catalizzatore quando quei doppi legami fossero già colmati.

Ed infatti la tetraidrochinolina ci fornì un notevole risultato che viene a completare quello già dato dalla chinolina; si tratta di una reazione in parte già preveduta nella Nota citata:



E cioè la tetraidrochinolina si trasforma in scatolo; si può ammettere che come passaggio intermedio, si formi della metil-o-etilanilina, oppure anche della propilanilina (¹). L'idrogeno necessario alla temporanea apertura del nucleo è fornito da una parte della tetraidrochinolina che si disidrogena per passare a chinolina.

Evidentemente in questo caso i punti più deboli dall'anello sono i legami 3° o 5°:



mentre che nella chinolina la minore resistenza era presentata dai doppi legami.

Iniziammo le nostre esperienze sulla tetraidrochinolina, facendola passare in un tubo aperto con nickel ridotto, in presenza d'idrogeno, a 300°. Il prodotto, acidificato con acido cloridrico, diede, per distillazione in corrente di vapore, una piccola quantità di sostanze indoliche; poichè la quantità di queste era troppo esigua, pensammo di tentare la reazione in tubi chiusi.

(¹) Noi abbiamo tentato di ottenere per sintesi lo scatolo, partendo dalla propilanilina e facendovi agire il nickel ridotto a 300°; ma non ottenemmo che tracce assolutamente minime di prodotti indolici. Perciò pensiamo che sia più probabile la formazione della metil o- etilanilina, come prodotto intermedio.

Preparammo un tubo, contenente nickel e tetraidrochinolina, nel modo indicato da uno di noi in altra occasione ⁽¹⁾, e lo riscaldammo per 12 ore a 275-280°; in questo modo il rendimento del prodotto indolico risultò migliore ⁽²⁾. Ci accorgemmo subito che non si trattava di metilchetolo; infatti l'indolo greggio fondeva già a 85°, mentre il metilchetolo fonde a 59°. Trattando la sospensione acquosa del prodotto indolico, ottenuta per distillazione in corrente di vapore, con acido picrico, si formò un bel picrato rosso scuro che venne cristallizzato a due riprese dall'acqua e alcool. Analisi:

	Calcolato per	Trovato
	$C_9H_9N \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$	
C	49,97	49,64
H	3,35	3,35

L'analisi corrisponde a un metilindolo; dati i caratteri da noi osservati (punto di fusione, odore, comportamento del picrato), non poteva essere che scatolo. Ciò venne confermato da varie reazioni cromatiche caratteristiche: 1° con acido solforico concentrato ottenemmo colorazione rossa, reazione che è data dallo scatolo e non dal metilchetolo ⁽³⁾; 2° con una soluzione all'1 % di benzaldeide in alcool e con soluzione acquosa di solfato ferrico e acido solforico si ebbe una colorazione bleu-violetta (il metilchetolo dà una colorazione rosso-ciliegia) ⁽⁴⁾; 3° con cloranile in soluzione eterea si ebbe una colorazione di un rosa sporco (il metilchetolo nelle stesse condizioni dà colorazione violetta ⁽⁵⁾).

Nella soluzione dei cloridrati, rimasta dopo la separazione dello scatoto, ricercammo i prodotti basici; dopo aver diazotato estraemmo con etere: passò in soluzione eterea un nitrosoderivato che venne scomposto con zinco e acido cloridrico; la base secondaria venne poi liberata con potassa e distillata in corrente di vapore. Il punto d'ebullizione della base (245°) ed i punti di

⁽¹⁾ M. Padoa, *Questi Rendiconti*, 1907, I, 818.

⁽²⁾ È degna di rilievo la diversità fra il comportamento della chinolina e della tetraidrochinolina, trattate coi metodi suesposti, e quello che tali sostanze manifestano nella idrogenazione a grandi pressioni. Ipatiew (*Berichte* 1908, 991), ottiene infatti dalla chinolina, a 240°, in presenza di ossido di nickel e idrogeno compresso a 110 atmosfere, soltanto della tetra- e della decaidrochinolina. Ciò farebbe pensare che in quelle condizioni dovrebbe essere più stabile il nucleo azotato esatomico del pentatomico; e forse si potrebbe ottenere dai metilindoli la chinolina. È noto che, per via progenica, A. Pictet ottenne chinolina dal metilchetolo; noi abbiamo tentato di realizzare la medesima reazione operando a temperature più basse (350°) in presenza di nickel: ottenemmo infatti piccole tracce di chinolina. In un'altra esperienza da noi fatta con tetraidrochinolina in tubo chiuso, a 330°, ottenemmo soltanto piccole tracce di scatolo. Sembra dunque che, nelle nostre condizioni d'esperienza, il punto d'inversione della reazione si trovi fra 330° e 350°.

⁽³⁾ Ciamician e Magnanini, *Questi Rendiconti*, 1888, I, 744.

⁽⁴⁾ Reichl, *Monatshefte*, 11, 156.

⁽⁵⁾ Questa reazione ci venne suggerita dal dott. Ciusa, che ne è l'autore.

fusione del cloroplatinato (200°) e dell'urea (145°) ci fecero riconoscere che si trattava unicamente di tetraidrochinolina inalterata.

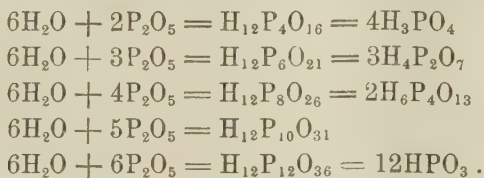
La soluzione acquosa riscaldata svolse piccole quantità di azoto proveniente da una base primaria; la distillazione in corrente di vapore ci fornì tracce di un fenolo che non potemmo identificare per l'esigua quantità; tuttavia ne preparammo un bromoderivato che, purificato per quanto fu possibile, fuse a 85°. Il tribromofenolo fonde a 92°, perciò potrebbe trattarsi semplicemente di fenolo.

Dopo la separazione del fenolo il liquido conteneva ancora il cloridrato di una base terziaria che riconoscemmo subito essere chinolina proveniente dalla disidrogenazione della tetraidrochinolina, dal punto d'ebullizione (235°), dal cloroplatinato che fondeva a 222° e dal bicromato che fondeva a 164°, conforme ai dati degli autori.

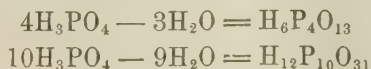
Dai risultati di queste nostre esperienze si rileva che il comportamento delle sostanze eterocicliche azotate in presenza del nickel suddiviso, può essere diverso a seconda del loro grado d'idrogenazione; e però noi ci proponiamo di estendere questo studio anche ad altre basi di simile tipo.

Chimica. — *I Polifosfati*. Nota di N. PARRAVANO e G. CACCAGNI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Fleitmann e Henneberg (¹) nel 1848, proseguendo gli studî di Graham sugli acidi del fosforo, allo schema ben noto dato da questi per rappresentare la proprietà dell'anidride fosforica di combinarsi con l'acqua in diverse proporzioni, ne sostituirono un altro, in cui figurano sei molecole di acqua che si combinano con quantità successivamente crescenti di anidride:



Essi interposero perciò fra l'acido pirofosforico e il metafosforico due nuovi acidi, uno a quattro e uno a dieci atomi di fosforo nella molecola, i quali si possono considerare derivanti, come il pirofosforico, da più molecole di acido fosforico per eliminazione di acqua:



(¹) Lieb. Ann., 65, 324.

Per dare consistenza di realtà al nuovo schema, F. e H. si accinsero alla dimostrazione sperimentale dell'esistenza dei due nuovi acidi. Ed infatti riuscì ad essi di ottenere da una parte alcuni sali del tipo dell'acido tetrafosforico, e dall'altra un sale di argento insolubile della composizione di un decafosfato di argento.

Dopo F. e H., dei tetrafosfati si occuparono Gerhardt, che li ritenne sali doppî di pirofosfato neutro e acido, e Uelsmann ⁽¹⁾, che ripreparò e analizzò i sali di sodio e di argento.

In seguito poco altro si è fatto sui polifosfati: Schwarz ⁽²⁾, e Stange ⁽³⁾ hanno preparato altri sali riferibili ad un altro acido polifosforico, l'acido trifosforico $H_3P_3O_{10}$, e recentemente uno di noi ⁽⁴⁾ ha reso nota l'analisi di un polifosfato di sodio corrispondente al penultimo termine della serie di F. e H..

Come si vede, sono poche le notizie intorno a questi composti. Non si sa quanti ne esistono, e quindi, volendoli riferire, come oggi si fa, ad acidi fosforici condensati, non si sa fino a che punto si spinge la complessità dei prodotti di condensazione dell'acido fosforico, perchè, oltre i ricordati tri-, tetra- e decafosfati, Schwarz ad es. accenna alla possibile esistenza di un altro composto $9Na_2O \cdot 5P_2O_5$. E d'altra parte neppure si conosce la natura vera di questi sali. Gli autori che li hanno ottenuti li hanno considerati sali degli acidi tri- e tetrafosforici; ma non si può dire che ne abbiano dato la dimostrazione. Il tetrafosfato di sodio, secondo F. e H., ha per caratteristiche la insolubilità del sale di magnesio che lo differenzia dal metafosfato, e la solubilità del sale di argento che lo distingue dal pirofosfato. Ora, la prima asserzione si basa sopra una sola analisi del solo magnesio in un sale che nel precipitare, a somiglianza di quel che fanno molti prodotti simili, trascina forse con sè del sale di sodio; la seconda affermazione è errata, perchè non è vero che il pirofosfato di argento sia insolubile in eccesso di pirofosfato di sodio. Per l'acido trifosforico poi lo stesso Stange, dopo aver descritto numerosi sali riferibili a questo acido, alla fine del suo lavoro si vede obbligato a riconoscere che nè i sali amorfi nè quelli cristallizzati preparati da lui e da Schwarz ne provano l'esistenza; e per trovare questa prova è costretto ad andare in cerca di altri fatti che in verità non sono più evidenti di quelli che egli non ritiene dimostrativi.

Sono adunque molto manchevoli le nostre conoscenze su questa categoria di composti, e causa ne sono in parte anche le difficoltà che si incontrano a studiarli: difficoltà analitiche, perchè leggiere differenze nella composizione dei sali — soprattutto possibili in composti che come questi cristallizzano

⁽¹⁾ Lieb. Ann., 118, 99 (1865).

⁽²⁾ Z. f. An., 9, 249 (1895).

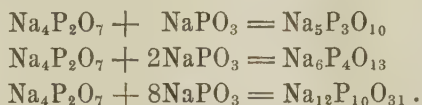
⁽³⁾ Z. f. An., 12, 444 (1896).

⁽⁴⁾ Rend. Soc. Chim. di Roma, anno V, 32.

male nel seno di liquidi molto densi — rendono molto difficile distinguere se si ha a che fare con impurezze di metafosfato, oppure con un miscuglio di diversi fosfati; difficoltà di interpretazione dei risultati per la tendenza che sia il pirofosfato, sia le diverse forme polimere del metafosfato hanno a dare sali doppi.

Noi abbiamo creduto perciò interessante eseguire sui polifosfati delle esperienze con criterî diversi da quelli seguiti finora.

I polifosfati si possono considerare derivati dall'unione di pirofosfato con metafosfato; così per i sali di sodio si ha:



E infatti, fondendo assieme pirofosfato e metafosfato di sodio in diverse proporzioni, si sono ottenuti i vari tipi di polifosfati. Perciò si può determinare quali e quanti sono i prodotti derivanti dall'unione dei pirofosfati con i metafosfati studiando il diagramma di stato di queste coppie di sali a mezzo dell'analisi termica (¹).

I risultati che dà l'analisi termica hanno in genere valore probante quando sono positivi, perchè le condizioni di formazione di un composto possono essere diverse da quelle nelle quali si studiano le curve di raffreddamento dei miscugli. Ma nel caso dei polifosfati, l'analisi termica si presentava come un mezzo d'indagine che avrebbe dovuto portare senz'altro a risultati di evidenza indubbia, perchè le condizioni di formazione dei polifosfati sono precisamente quelle in cui si compie l'analisi termica, e quindi tutti i possibili prodotti di condensazione avrebbero dovuto rivelarsi.

Noi abbiamo studiato perciò i diagrammi di fusione dei sistemi $\text{KPO}_3 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ e $\text{NaPO}_3 - \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Abbiamo dato la precedenza ai sali di potassio, perchè sono entrambi ben cristallizzati ed hanno punti di fusione netti.

I sali adoperati erano della fabbrica Kahlbaum.

Abbiamo impiegato sempre 50 grammi di miscuglio che abbiamo polverizzato finemente, intimamente mescolato e fuso in crogiuolo di platino in un forno elettrico Heraeus a resistenza di platino. I miscugli sono stati scaldati tutti a 1100°-1200°, cioè a una temperatura quasi sempre notevolmente superiore a quella di fusione completa, e sono stati mantenuti a lungo a queste temperature elevate prima di essere messi a raffreddare. Il raffreddamento si è fatto compiere nello stesso forno, chiudendone bene anche l'apertura superiore in maniera da evitare ogni corrente d'aria.

Per la misura delle temperature ci siamo serviti di un termoelemento

(¹) Tammann, Z. f. An. Ch. 37, 303 (1903); 45, 24 (1905); 47, 298 (1905). Plato, Z. f. Phys. Ch. 55, 727 (1906); 58, 350 (1907).

Pt — Pt + Rh della casa Heraeus. Il termoelemento era immerso nella massa fusa difeso da un tubo di porcellana Marquardt: i due fili del termoelemento erano separati fra loro da un sottile tubo di materiale refrattario. Le estremità del termoelemento per mezzo di serrafile erano congiunte con grossi fili di rame che portavano a un galvanometro Siemens, e le congiunzioni del termoelemento con i fili di rame erano mantenute costantemente a 0° nel ghiaccio.

Le temperature le abbiamo lette di 10" in 10" sulla scala del galvanometro, e poi le abbiamo corrette determinando i punti di fusione del rame e dell'alluminio.

I risultati ottenuti sono riassunti nella tabella seguente.

KPO ₃ % in peso	K ₄ P ₂ O ₇ % in peso	Temperatura dell'inizio della cristallizzazione	Temperatura eutettica	Tempo di fermata eutettica in secondi
100	0	823°	—	—
98	2	798	—	—
92	8	784	—	—
90	10	778	—	—
88	12	771	—	—
79	21	731	—	—
76	24	718	—	—
75	25	708	—	—
74	26	702	—	—
72	28	694	—	—
70	30	683	580°	160
64	36	655	603	260
62	38	643	615	320
59	41	—	615	400
56	44	—	615	500
54	46	—	615	460
50	50	—	615	380
48	52	680	615	340
46	54	703	618	300
44	56	717	620	260
42	58	728	615	240
40	60	752	615	220
36	64	739	620	180
26	74	898	614	60
20	80	951	610	20
15	85	993	—	—
10	90	1034	—	—
0	100	1092	—	—

Questa tabella ci permette di costruire il seguente diagramma (fig. 1).

Il diagramma è quello di due sostanze che danno cristalli misti con una lacuna di miscibilità che si estende dalla concentrazione dell'87 a quella del 9 % di metafosfato. Le curve AB e BC danno la composizione delle soluzioni liquide, dalle quali alle temperature dell'e ordinate corrispondenti si

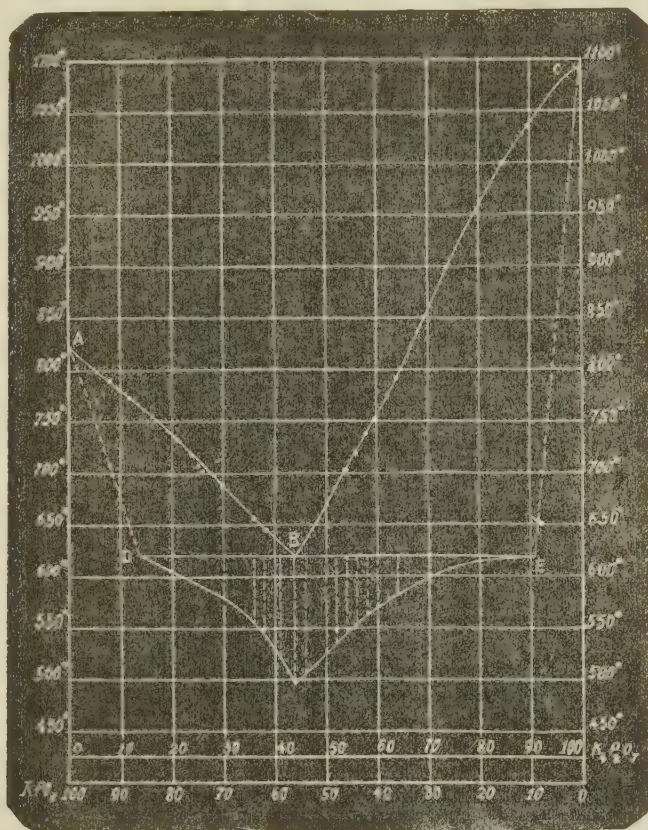


Fig. 1.

inizia la separazione di soluzione solida. Le curve AD e CE, che abbiamo tratteggiate sul diagramma e che dovrebbero dare la composizione delle soluzioni solide in equilibrio con le liquide indicate da AB e BC, non le abbiamo potute determinare, perchè la velocità di cristallizzazione dei miscugli è piccola, e perciò sulle curve di raffreddamento scompaiono i punti di gomito corrispondenti alla solidificazione completa.

L'inizio della solidificazione, e anche la cristallizzazione eutettica si compiono spesso con sopraraffreddamento: agitando vivamente le masse fuse si riesce però ad eliminare questo inconveniente. L'agitazione noi l'abbiamo proseguita sino a che l'agitatore non poteva più muoversi nella massa quasi tutta solidificata.

I tempi di fermata eutettica sono riportati sull'orizzontale eutettica: le concentrazioni dei cristalli misti saturi D ed E si stabiliscono così essere rispettivamente dell'87 % e del 9 % di metafosfato.

Come si vede adunque, contrariamente alle nostre aspettative, il diagramma non rivela l'esistenza di composti fra KPO_3 e $K_4P_2O_7$: il trifosfato corrisponderebbe a una concentrazione del 26,33 %, e il tetrafosfato del 41,68 % di KPO_3 . A queste concentrazioni, come alle altre, nulla di notevole comparisce che possa far qui sospettare la formazione di composti.

Siccome polifosfati di potassio finora non sono stati ottenuti, ma sono invece sali di sodio quelli preparati dai diversi autori, abbiamo voluto studiare anche il diagramma di stato di $NaPO_3 - Na_4P_2O_7$.

Qui però si presenta un inconveniente. Il metafosfato di sodio, quella varietà che si ottiene scaldando tutte le altre fino a fusione, è una massa vetrosa. Perciò tutti i miscugli che contengono una quantità notevole di metafosfato hanno pure essi l'aspetto di masse vetrose, e non possono prendersi in considerazione, perchè presentano fermate irregolari a temperature che variano in un intervallo di cento e più gradi. Per queste ragioni riportiamo qui solo i dati che si riferiscono alla separazione primaria di pirofosfato dai miscugli fusi.

$NaPO_3$ % in peso	$Na_4P_2O_7$ % in peso	Temperatura dell'inizio della cristallizzazione	Temperatura eutettica	Tempo di fermata eutettica in secondi
44	56	—	595°	110"
50	50	—	612	150
56	44	682°	612	130
64	36	768	612	105
70	30	839	—	—
80	20	921	—	—
90	10	962	—	—
100	0	988	—	—

Con questi dati si costituisce il diagramma seguente (fig. 2).

Il dispositivo sperimentale adoperato per i sali di sodio era lo stesso che per i sali di potassio: l'unica differenza era che tenevamo la pinza termoelettrica immersa direttamente nel miscuglio fuso non difesa dal tubo esterno di porcellana.

Come si vede, il diagramma di $NaPO_3 - Na_4P_2O_7$ è perfettamente simile a quello dei corrispondenti sali di potassio, nel senso che neppure qui si rivela la formazione di composti.

Come possiamo ora mettere d'accordo questi risultati con l'esistenza certamente reale ed innegabile dei così detti polifosfati?

I risultati dell'analisi termica, lo abbiamo già detto e lo ripetiamo, hanno valore decisivo solo quando sono positivi. Quando sono negativi, essi possono non aver valore dimostrativo soprattutto per due ragioni: perchè le condizioni di formazione dei composti possono non essere quelle in cui si compie l'analisi termica, e perchè nelle masse fuse congelantisi possono stabilirsi tenaci equilibri metastabili che si allontanano solo difficilmente.

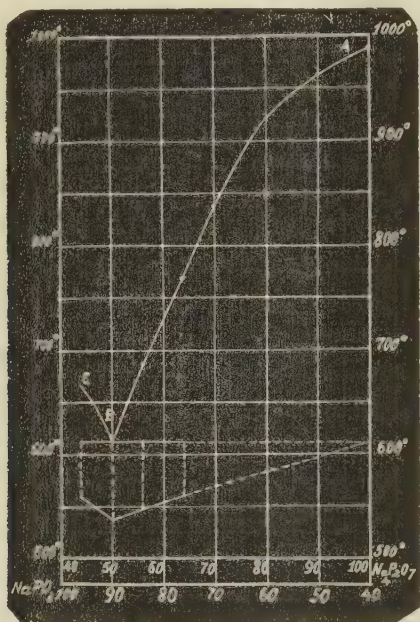


FIG. 2.

Ma le condizioni di formazione dei polifosfati sono indiscutibilmente quelle in cui si svolge l'analisi termica. Potrebbe solo farsi la questione della temperatura a cui sono stati scaldati i miscugli prima di determinarne le curve di raffreddamento, nella supposizione che qui si verificano fenomeni simili a quelli osservati nelle leghe di alluminio e antimonio, nelle quali si è trovato ⁽¹⁾ che il separarsi o no di composti dipende dalla temperatura a cui sono stati scaldati i miscugli prima di raffreddarli; ma i diversi autori che hanno preparato i polifosfati si sono serviti della soffieria per fondere quantità piuttosto notevoli di miscugli, e quindi è certo che essi non possono avere oltrepassato le temperature da noi raggiunte col forno elettrico.

L'altra supposizione che può tirarsi in campo, come abbiamo detto, è che nelle masse dei polifosfati si stabiliscano equilibri metastabili, che nelle

⁽¹⁾ Tammann, Z. f. An. Ch., 48, 53 (1906).

condizioni delle esperienze non si riesca ad allontanare. Treitschke ⁽¹⁾ ha trovato nelle leghe di antimonio e cadmio che, se si lasciano raffreddare senza agitare i miscugli che si trovano in un certo intervallo di concentrazione, la curva di fusione assume un dato aspetto: mentre, se si agita e al momento opportuno si semina un po' di polvere della stessa lega, la solidificazione incomincia a temperature superiori a quelle di prima, dai miscugli cristallizza un nuovo composto, e la curva di fusione assume un andamento diverso. In queste leghe perciò si incontrano equilibri metastabili che si allontanano agitando e seminando cristalli.

Nel caso nostro potrebbe similmente trattarsi di equilibri metastabili, che però non si riesca ad eliminare nelle condizioni sperimentali da noi realizzate.

Questo può essere; però oltre le esperienze qui riportate eseguite col forno Heraeus, ne abbiamo fatte numerose altre, più di cento in totale, adoperando non 50 ma 100 grammi di miscuglio che fondevamo in forno Perrot; abbiamo lasciato raffreddare i miscugli rapidamente e lentissimamente, abbiamo agitato vivamente le masse fuse fino a che l'agitatore non si poteva più muovere nel miscuglio quasi tutto solidificato, abbiamo studiate molte delle curve fino a 200° e anche a 150°, e mai nessuna irregolarità ci si è presentata la quale accennasse all'esistenza di fenomeni diversi da quelli che osservavamo. Trattandosi di equilibri metastabili, con un numero di esperienze così rilevante, qualche indizio della loro esistenza si sarebbe dovuto avere.

Nel caso dei sali di sodio, abbiamo fatto anche più. Abbiamo preparato il trifosfato e il tetrafosfato di sodio, e nei miscugli di concentrazione opportuna al momento giusto abbiamo seminato cristalli di tri- e di tetrafosfato. I risultati così avuti non sono stati diversi dai precedenti: questa semina non ha alterato la forma delle curve di raffreddamento.

Se perciò per tutte queste ragioni, senza voler escludere la possibilità che i polifosfati non si siano rivelati in questi diagrammi per tenaci stati metastabili, si vogliono interpretare in senso dimostrativo i risultati di queste esperienze, ecco quel che si può concludere: Una volta che i polifosfati si ottengono da soluzioni acquose, mentre non esistono nelle masse ottenute fondendo assieme pirofosfato e metafosfato, bisogna ritenere che alla formazione di essi sia necessaria la presenza dell'acqua; essi non possono perciò riferirsi senz'altro agli acidi $H_5P_3O_{10}$ e $H_6P_4O_{13}$. dell'esistenza dei quali ancora manca, secondo noi, una valida dimostrazione.

(¹) Z. f. An. Ch., 50, 217 (1906)

Fisiologia vegetale. — *Intorno a recenti ricerche sulla fotosintesi clorofilliana*. Nota dei dottori EVA MAMELI e GINO POLLACCI, presentata dal Socio GIOVANNI BRIOSI.

In due recenti Memorie sul *Meccanismo dell'assimilazione del carbonio nelle piante verdi*, i signori Fr. L. Usher e J. H. Priestley, basandosi su una serie di originali esperienze, arrivano a conclusioni così sorprendenti che ci parve meritassero una rigorosa conferma sperimentale. Oggetto principale di questa Nota sono appunto i risultati delle nostre ricerche in massima parte discordi da quelli degli autori inglesi. La prima serie di esperienze ⁽¹⁾ istituita da Usher e Priestley è rivolta alla ricerca del modo con cui avviene lo sviluppo di ossigeno nel processo assimilatorio. A questo scopo essi immersero dei getti vivi di *Elodea* in una soluzione diluita di acqua ossigenata, ed ottennero la decomposizione immediata e rapida del liquido, con svolgimento di ossigeno tanto alla luce che al buio. Viceversa questo svolgimento non ebbero quando la pianta veniva immersa per 30° in acqua bollente, o quando la trattavano con soluzione diluita di jodio, di cloruro mercurico, di idrogeno solforato o di aldeide formica. Se invece, dopo aver sospesa l'*Elodea* per un dato tempo in un ambiente carico di vapori di cloroformio, la toglievano dall'azione di tale sostanza, dopo poco notavano rapido svolgersi di ossigeno. Le nostre ricerche confermarono questi risultati, poichè noi ottenemmo da piantine sane di *Elodea canadensis* tenute per tre ore in acqua ossigenata al 2%, cmc. 32 di ossigeno alla luce e cmc. 27,5 al buio, mentre se ne ottenne quantità piccolissima quando l'*Elodea* era stata previamente immersa in acqua bollente od in sublimato corrosivo. Similmente, dopo l'azione del cloroformio noi ottenemmo svolgimento di ossigeno (cmc. 12,5 dopo 14 ore e 20^m). Questi risultati sono, secondo gli Autori, un indizio dell'esistenza di un enzima catalizzatore che essi estraggono e col quale scompongono l'acqua ossigenata. Inoltre, dall'esame microscopico a forte ingrandimento di foglie di *Elodea* poste in soluzione molto diluita di acqua ossigenata, essi deducono « la stretta localizzazione dell'enzima nei cloroplasti », poichè solo da essi, e non dalle altre parti della cellula, si svolgono bollicine di ossigeno. Per quanto questo fatto sembri logico e verosimile, le esperienze nostre non lo confermano, perchè non ci fu possibile, anche con i più potenti mezzi di ingrandimento oggi conosciuti ⁽²⁾, osservare questa localizzazione.

Con una seconda serie di esperienze gli autori si propongono la dimostrazione della presenza e della localizzazione della formaldeide nei tessuti

⁽¹⁾ Proceedings of the Royal Society. B. vol. 77, 1906.

⁽²⁾ Obiettivo immers. 1,5 Korisk.; ocul. compens. 18, (3000 diam.).

vegetali, e la ricerca delle condizioni necessarie per la sua polimerizzazione. Essi immergono dei rami sani di *Elodea* in acqua bollente per 30^s allo scopo di uccidere il protoplasma e gli enzimi; poi li immergono in una soluzione satura di anidride carbonica, e li espongono al sole. Dopo qualche ora il color verde oscuro è scomparso, ed immergendo i getti sbiaditi nel reattivo di Schiff, Usher e Priestley ottengono la colorazione rossa, caratteristica delle aldeidi. Noi confermiamo quest'esperienza, ma non possiamo convenir con gli autori quando essi affermano che « il materiale verde in origine, trattato in tal modo, non mostrò colorazione ».

Sin dal 1899 venne dimostrato (1) che mettendo un ramo con foglie verdi, ancora attaccato alla pianta ed esposto alla luce solare, entro un vaso contenente reattivo di Schiff, dopo un certo tempo le foglie assumono un colore rosso-violaceo, mentre il liquido resta incolore. La stessa reazione avviene naturalmente ed evidentissima anche con l'*Elodea* (2). Non regge dunque la conclusione che essi traggono, e cioè: « che ci fosse nelle foglie uccise e sbiadite qualche sostanza di natura aldeica che mancava in quelle vive ».

Inoltre noi abbiamo per controllo, immerso in acqua pura, anzichè in soluzione satura di CO₂, i getti di *Elodea* uccisi per immersione in acqua bollente, ed abbiamo ottenuto egualmente il fenomeno dell'imbiancamento non solo, ma in modo più rapido.

Quest'è, a parer nostro, la dimostrazione più evidente che l'imbiancamento osservato da Usher e Priestley è dovuto a nient'altro che al comune processo di ossidazione che subisce la clorofilla quando venga esposta al sole in presenza di ossigeno. E che il fenomeno si verifichi anche in soluzione concentrata di CO₂ si spiega con la presenza di una certa quantità di ossigeno nel recipiente che contiene la soluzione, quando non si abbia cura di riempirlo completamente, tanto è vero che con questa precauzione l'imbiancamento non avviene.

Le conclusioni quindi che Usher e Priestley traggono da quest'esperienza non reggono, perchè si fondano su un principio del tutto errato; e nemmeno si può dedurre da essa la presenza dell' H₂ O₂ nei vegetali. Questo fatto, finora contestato (3), non trova assolutamente nessuna base nell'esperienza su citata.

La presenza dell'aldeide formica nei vegetali viene dimostrata dai due Autori, oltre che con le reazioni delle aldeidi nel distillato di *Ulva* e di *En-*

(1) G. Pollacci, *Intorno all'assimilazione clorofilliana delle piante*. Memoria I. (Atti Istit. Botan. Pavia, 1899. Vol. VII, pag. 8 e seg.).

(2) Più tardi il Grafe (*Ueber ein neues spezifisches Formaldehydreagens*; in *Osterreichischen botanischen Zeitschrift*, n. 8, 1906) ed il Kimpflin (*Sur la présence du méthanal dans les végétaux verts*; in *Compt. rend. Acad. Sc. Paris*, 1907) confermarono anch'essi con due belle reazioni la presenza dell'aldeide formica nelle piante verdi. Le loro reazioni, come noi potemmo constatare, sono veramente caratteristiche della aldeide formica.

(3) Pfeffer, *Physiologie végétale*, I, Paris, 1904, pagg. 87 e 567.

teromorfa (¹), anche con la reazione di Trillat nell'interno degli stessi tessuti. Ripetendo quest'elegante esperienza, ossia immergendo foglie di *Elodea* uccise ed imbiancate con soluzione di CO₂, nell'acqua di anilina, ed esaminando dopo 12-15 ore al microscopico con forte ingrandimento, osservammo attorno ai cloroplasti imbiancati, dei cristallini romboedrici, il cui aspetto è del tutto simile a quello dei cristalli di metilenanilina preparati con acqua di anilina e formolo. Essi inoltre, come questi, sono solubili in acido solforico e acido cloridrico diluiti, e in alcool a caldo, dal quale a freddo ricristallizzano.

Quest'esperienza dunque, oltre che confermare ancora una volta l'esistenza dell'aldeide formica nei vegetali, dà altresì la dimostrazione, o almeno permette l'ipotesi, della localizzazione dell'aldeide formica nei cloroplasti, localizzazione che venne pure osservata dal Kimpflin (²), facendo uso del reattivo di Schiff. L'interpretazione per altro data da Usher e Priestley a questi risultati, non è, secondo noi, esatta, poichè non è che « foglie uccise, e poste in condizioni favorevoli, sviluppino formaldeide », ma la formaldeide esisteva già nei tessuti, e i due Autori non hanno fatto altro che rintracciarla, dopo averne resa impossibile l'ulteriore polimerizzazione.

Riguardo al processo di condensazione della formaldeide, Usher e Priestley si propongono il quesito se tale condensazione sia dovuta ad un enzima secreto dal cloroplasto, o se venga effettuata dal protoplasma del granulo stesso. A questo scopo essi sospendono dei getti di *Elodea* in aria carica di vapori di cloroformio, per due ore, ottenendo così l'uccisione del protoplasma, senza danneggiare gli enzimi. Espongono poi i getti alla luce solare in soluzione satura di biossido di carbonio, e li trovano dopo qualche ora sbiancati e contenenti aldeide formica. Gli stessi Autori ne concludono « che il protoplasma del cloroplasto è l'agente condensatore della formaldeide », e, come nell'esperienza precedente, attribuiscono l'imbiancamento dell'*Elodea* all'avvelenamento degli enzimi, causato dall'accumularsi della formaldeide. Ma, chiediamo noi, qual'è l'esperienza di controllo che prova l'esclusione di questi supposti enzimi dal processo di polimerizzazione? E perchè non si ottiene più l'imbiancamento se si sottraggono del tutto dall'influenza dell'ossigeno i getti anestetizzati di *Elodea*? È ovvia poi anche in questa, come nella precedente esperienza, l'osservazione che la formaldeide esisteva nel tessuto verde dell'*Elodea* prima dell'imbiancamento.

(¹) Anche in questo caso gli autori non adoperano le piante verdi, ma distillano *Ulva* ed *Enteromorfa* previamente uccise ed imbiancate con soluzione di CO₂. Le reazioni da essi ottenute sono invece evidentissime anche distillando piante in completa attività di assimilazione (vedi Pollacci, l. c.).

(²) G. Kimpflin, *Action du bisulfite de rosaniline sur les végétaux verts* (Soc. Linéenne de Lyon. Yuin, 1907).

La prima serie di esperimenti della seconda Memoria ⁽¹⁾ di Usher e Priestley, consiste nello spalmare delle lastre di vetro con una soluzione acquosa di gelatina, e nel far arrivare sopra questa una soluzione di clorofilla in modo da ottenerne una membrana sottile ed uniforme. Le lastre vengono poi messe in una campana contenente anidride carbonica, ed esposte alla luce: ecco, secondo i due autori, *una riproduzione della disposizione essenziale delle condizioni nella cellula vivente*. Da questa *cellula* artificiale essi ottengono le reazioni caratteristiche delle aldeidi, e concludono quindi per la presenza dell'aldeide formica. Evidentemente gli Autori non si sono domandati se il sistema impiegato contenesse l'aldeide formica prima della loro esperienza. E infatti, se noi tentiamo, in un soluto etereo o benzenico ⁽²⁾ di clorofilla, la reazione di Schiff, otteniamo, tanto alla luce che al buio, la colorazione rosso-pavonazza. Per conseguenza, il risultato dell'esperienza di Usher e Priestley non prova che l'aldeide formica si formi nel sistema adoperato, poichè essa vi era già contenuta.

Una prova ancora più convincente della presenza dell'aldeide metilica nel soluto benzenico od etereo di clorofilla, venne data dal reattivo: codeina ed acido solforico (Pollacci), da quello di V. Grafe (difenilammina e acido solforico); da quello di G. Kimpflin (metilparammidometacresolo in soluto di bisolfito sodico) e da quello sensibilissimo di H. I. Horstmann Fenton (acido gallico e acido solforico).

Per mezzo di un'esperienza analoga, i due Autori inglesi tentano di constatare lo sviluppo dell'ossigeno per decomposizione dell'anidride carbonica. Essi costruiscono una « cellula » nel modo sopra riferito, ma contenente in più un enzima animale. La lastra viene messa entro un tubo di vetro chiuso ad una estremità, e terminante all'altra con tubo capillare. Si fa passare anidride carbonica priva di ossigeno per sei volte, poi si chiude il tubo capillare e si espone il tutto alla luce solare. Dopo un'ora, secondo i due Autori, la gelatina è rigonfiata da bolle di gas, e la membrana di clorofilla scomposta e lacerata. L'analisi del gas contenuto nel tubo, svela quantità non indifferenti di ossigeno (0.6 cc. una volta; 2 cc. un'altra): il sistema artificiale avrebbe quindi *assimilato*.

Noi ripetemmo rigorosamente l'esperienza parecchie volte, con tubi contenenti enzima e privi di enzima, ma non ottenemmo mai la formazione di ossigeno.

Gli Autori non dicono qual metodo abbiano usato per la ricerca qualitativa dell'ossigeno. Noi adoperammo dapprima una soluzione alcalina di

(1) Proceed. of the Royal Soc. 78, 1906.

(2) Il soluto alcoolico di clorofilla dà anch'esso la reazione di Schiff. S'intende che l'etere di petrolio, il benzene o l'alcool da noi adoperati per la reazione, vennero anche essi previamente saggiati con il reattivo di Schiff. La clorofilla veniva estratta da piantine di frumento (come indicano Usher e Priestley)

pirogallolo; ma poichè, non solo l'ossigeno, ma anche l'anidride carbonica può determinare una diminuzione di volume se non è totalmente eliminata, sostituimmo a questo metodo quello più preciso e più controllabile dell'eudiometro.

La conferma della mancanza dell'ossigeno nei tubi ci venne anche data usando il fosforo, poichè, introducendone un pezzetto nella campanella dell'eudiometro contenente il gas da analizzare, questo non diminuiva mai di volume.

La soda-calce usata da Usher e Priestley per trattenere tutta l'anidride carbonica, non venne da noi adoperata a causa del suo lentissimo assorbimento, e dell'umidità che può eventualmente trattenere, e che noi crediamo possa essere stata una causa d'errore nell'esperienza di Usher Priestli.

Una terza esperienza è quella che ha per iscopo di dimostrare la formazione di amido da una cellula vivente non clorofilliana. A questo scopo, dei petali bianchi di *Saxifraga Wallacei* vengono messi alla luce in una soluzione di aldeide formica al 0,001 %; Usher e Priestley ottengono da essi la formazione di amido. Noi ripetemmo l'esperienza con petali e parti di petali bianchi di *Galanthus nivalis*, *Leucojum vernum*, *Elleborus*, *Freesia*, *Saxifraga crassifolia*, ecc., ma sempre con risultato negativo, anche variando la concentrazione della soluzione di aldeide formica.

Identico risultato i due Autori dicono di avere ottenuto da petali bianchi, esenti di amido, che venivano spalmati con soluzione di clorofilla, e posti a galleggiare in acqua satura di anidride carbonica, in un vaso esposto alla luce. Noi mettemmo interi ⁽¹⁾ rami fioriti di *Azalea*, di cui dei fiori erano stati spalmati con una soluzione eterea di clorofilla, in soluzione satura di anidride carbonica, ed esponemmo al sole: non ottenemmo mai produzione di amido.

CONCLUSIONI.

Dalle esperienze di Usher e Priestley, da noi ripetute, si deduce:

1° Che essi non fecero alcuna ricerca diretta per provare la presenza dell'acqua ossigenata nelle piante.

2° Che non è provato l'ufficio degli enzimi catalizzatori che i due Autori ammettono come necessari nel sistema assimilatore, per la decomposizione dell'acqua ossigenata.

3° Che tutte le deduzioni da essi tratte dal fatto della presenza dell'aldeide formica nelle piante, dopo lo sbiancamento della clorofilla e la morte del protoplasma, sono errate, perchè l'aldeide formica esisteva anche nelle piante verdi, assimilanti.

(1) Allo scopo di favorire il fenomeno dell'assimilazione, dato che avvenisse.

4° Che non è possibile la decomposizione fotolitica dell'acido carbonico in presenza di clorofilla, e tanto meno si può giungere ad ottenere artificialmente aldeide formica, ossigeno ed amido, usando il metodo proposto dai suddetti Autori.

Ci sembra assai probabile che l'acqua ossigenata, già ottenuta chimicamente da anidride carbonica in presenza di ossigeno, possa prendere parte al fenomeno fotosintetico, o quanto meno trovarsi nelle piante; ma in quanto al preteso intervento di un'attività enzimatica nella scissione dell'anidride carbonica, esso non riesce dimostrato in modo sicuro dalle esperienze di Usher e Priestley.

Quindi, secondo noi, rimane solo dimostrato per ora:

1° Che, al fenomeno dell'assimilazione è strettamente legata la presenza dell'aldeide formica, come già venne trovato da uno di noi fin dal 1899, e confermato dal Grafe prima e poi dal Kimpflin con la sua reazione sulla pianta viva.

2° Che l'aldeide formica è localizzata nei soli cloroplasti, e precisamente negli strati periferici di essi, come venne osservato dal Kimpflin con il reattivo di Schiff, e da Usher e Priestley con la reazione microchimica della metilenanilina.

Tutto il resto non ha finora basi scientifiche sperimentali ⁽¹⁾.

Il presente lavoro era già ultimato, quando comparve una memoria critica dell'Ewart ⁽²⁾ sulle esperienze di Usher e Priestley.

Siamo lieti di accertare che le sue osservazioni, pur condotte in modo diverso, confermano gran parte delle nostre: sicchè entrambe, frutto di esperienze indipendenti fatte contemporaneamente, acquistano maggior valore.

Con quest'ultimo Autore però, non possiamo convenire in alcune conclusioni che egli deduce dalle sue ricerche, secondo noi male interpretate. Egli scrive infatti: *Questa produzione di aldeide formica non rappresenta il primo stadio della fotosintesi, ma è, o uno degli ultimi, o un fenomeno più o meno accidentale, che si dimostra in cellule od in tessuti privi di clorofilla, anormali o morti, o nella clorofilla estratta.*

Secondo noi la presenza di questo composto è invece in istretta dipendenza con il fenomeno dell'assimilazione.

⁽¹⁾ Si potrebbe obiettare che le ricerche di Plancher e Ravenna (Rend. Accad. Linc. 1904) hanno dato risultati contrari a questi; ma è bene osservare che Euler, Grafe, Ritter v. Portheim, Usher e Priestley, e Kimpflin, hanno ottenuto risultati opposti a quelli dei suddetti autori, i quali d'altra parte non hanno adoperato i reattivi sensibili usati dagli altri.

⁽²⁾ Ewart A. I. — Proceed. of the Royal Society, 80, 30.

Biologia. — *Sopra alcune esperienze di ibridazione della vite.* Nota del dott. CLEMENTE GRIMALDI, presentata dal Socio B. GRASSI.

Nella Nota precedente ⁽¹⁾ sopra lo stesso argomento, diedi l'elenco delle ibridazioni fatte e riuscite. Nella presente Nota accenno brevemente ai criterii che mi hanno guidato nelle esperienze ed ai risultati ottenuti.

Dando uno sguardo ai nomi dei progenitori notati nell'elenco, ed al modo come sono stati accoppiati, si intuiscono facilmente gli scopi che mi son prefisso di raggiungere; dare alla viticoltura italiana e specialmente meridionale, portainnesti e produttori diretti nati e cresciuti in Italia, quindi più adatti alle condizioni nostre di terreni e di climi. Ho avuto di mira ottenerli migliori di quelli provenienti dall'estero, oggi in uso quasi esclusivamente in Italia.

Per raggiungere questi scopi ho cominciato col fare una serie di ibridi mezzo sangue americano-siciliani, nei quali l'americano ha funzionato il più spesso da padre, onde assicurare una preponderanza, specialmente per la resistenza alla fillossera, essendo risultato dalle precedenti esperienze francesi che il maschio ha spesso negli incroci ed ibridazioni del genere *vitis* influenza preponderante. Questi risultati sono stati confermati dai miei lavori.

Le specie americane pure, che ho usato, sono state principalmente la Riparia, la Rupestris e la Berlandieri; a differenza di ciò che è avvenuto in Francia, ho ottenuto uno scarsissimo numero di individui resistenti dalle ibridazioni mezzo sangue Italiano-Riparia, una proporzione assai più rilevante negli ibridi Italiano-Rupestris e la più elevata negli ibridi Italiano-Berlandieri. Di questi ultimi ne ho un gran numero ben resistenti alla fillossera ed in floride condizioni, mentre presso gli ibridatori francesi questa specie è stata la più restia a dare ibridi resistenti. Tali buoni risultati sono stati ottenuti colle Berlandieri, anche quando hanno funzionato da madri.

Scarsissimo è stato il numero degli ibridi a $\frac{3}{4}$ sangue americano, perchè da questi avevo poca speranza di ricavare individui aventi valore culturale, all'opposto numerosissime sono state le ibridazioni a $\frac{3}{4}$ sangue europeo, allo scopo di creare produttori diretti. Fra questi ho ottenuto una proporzione minore di individui resistenti che non fra i mezzo sangue, ma ho costatato che ve ne sono resistenti e resistentissimi, confermando così le note leggi del Mendel e del De Vries.

Molto numerose sono state le ibridazioni più complesse, sia a metà sangue americano, facendovi concorrere più di una specie americana e più di una specie o varietà di vinifera italiana od estera. Pure numerose sono state le ibridazioni a $\frac{3}{4}$ sangue nelle quali sono concorse più specie e va-

(¹) V. pag. 653.

rietà sia americane che europee e finalmente non pochi ibridi sono a composizione più complessa, cioè mezzo sangue ibridato con $3/4$ sangue, concorrendo più specie e varietà americane ed europee.

Queste ibridazioni complesse sono state fatte specialmente allo scopo di ottenere produttori diretti, nonchè porta-innesti per terreni calcari. Questi ultimi si ottengono più facilmente colle Berlandieri, i cui difetti di lentezza di sviluppo e poco vigore vanno attenuandosi nelle selezioni delle successive generazioni di ibridi.

Ho osservato che il vigore medio di un ibrido è superiore a quello medio dei due progenitori e questo fatto si riscontra anche negli ibridi i cui progenitori sono ibridi alla lor volta, dimodochè si può a questo modo aumentare gradatamente il vigore di una specie; nei di lei ibridi ignoro ancora sino a quale limite. Non appare neanche che vi siano difficoltà riguardanti la potenzialità riproduttiva degli ibridi del genere *vitis*, perchè a differenza di quanto si verifica in altri generi di piante, in questo le diverse specie si ibridano colla massima facilità e gli ibridi sono muniti di buoni organi riproduttivi e si ibridano tra loro o con altri, sempre colla massima facilità.

Non ho ancora fatto ibridi semplicemente seminando i semi autofecondati degli ibridi ottenuti da me o da altri; ciò per non allargare smisuratamente il campo delle esperienze e perchè altri ibridatori esteri poco o nulla hanno ottenuto da tale lavoro; ho preferito impedire l'auto-fecondazione ibridando con altri ibridi o specie pure per avere maggiori probabilità di successo.

Fra gli ibridi allevati, dopo qualche anno dalla loro nascita (non meno di 4 o 5) comincia la prima selezione individualizzandoli con un numero e cominciandone a studiare i caratteri e le qualità culturali; qualche ibrido venne pubblicato in via sperimentale dopo sette anni dalla nascita; la massima parte dopo dieci anni o più dalla nascita, buona parte dei quali passati in accurati esperimenti.

La massima cura riceve lo studio della resistenza alla fillossera, per il quale l'ambiente ove lavoro si presta benissimo. Pure accuratissimo è lo studio dell'adattamento al terreno, che viene sperimentato in svariate condizioni, soprattutto nelle più difficili. Si dà molta attenzione alla resistenza alla siccità, importantissima nei climi meridionali e sulla quale richiamai per il primo parecchi anni fa ⁽¹⁾ l'attenzione degli studiosi.

Pure accurate vengon fatte le esperienze sulle altre qualità culturali, cioè: ripresa per talea, affinità agli innesti (per i porta-innesti) e qualità e quantità di frutto (per i produttori diretti).

La resistenza alle malattie crittogamiche viene pure notata con atten-

⁽¹⁾ *Sur la résistance de quelque vigne américaine contre la sécheresse*. Comunicazione al Congresso internazionale. Parigi, 1900.

zione, ma le esperienze su di questa proprietà non hanno molta attendibilità, perchè il clima si presta poco a tale genere di studii.

Non mi dilungo nella esposizione dei metodi tecnici che ho usato, per non uscire dalle dimensioni imposte a questa Nota e mi riserbo di parlarne in altra Nota separata; accenno qui brevemente ai risultati ottenuti.

Sopra le migliaia di ibridi studiati, mi son creduto in diritto di pubblicare soltanto delle unità e queste, ho detto nei primi anni, che le pubblicavo in via di esperimento, tanto ritengo difficile divenire edotto di tutte le vere qualità di un ibrido. Sono stato molto ritroso nel far conoscere ibridi, anche nella considerazione che non mi credevo in diritto di pubblicare un ibrido, se non quando fossi sicuro che le sue qualità culturali fossero superiori a quelle degli altri ibridi analoghi sino allora conosciuti.

Gli ibridi che ho pubblicato e che credo poter ancora raccomandare ai viticoltori, per lo meno in via di esperimento, sono i seguenti:

IBRIDI DI RUPESTRIS

(Porta-innesti).

Calabrese × *Rupestris Ganzin* (I. G. 88).

Seme del 1883. Pubblicato nel 1899.

Estremamente vigoroso, fertile, portamento di *Rupestris*, tralci grossi, corti e ramificati. Adattamento al calcare elevatissimo, credo non raggiunto da alcun altro ibrido europeo-*rupestris*; massima resistenza alla siccità, buonissima affinità con le varietà siciliane. Fertile.

Calabrese × *Riparia-Rupestris C. 3309* (I. G. 791).

Seme del 1894. Pubblicato nel 1901.

Vigore meraviglioso e precocità di sviluppo addirittura eccezionale; tralci grossissimi, lunghi e ramificati; resistenza alla siccità mediocre non innestato, e buona innestato; adattamento al calcare alquanto inferiore al precedente, ottima affinità colle varietà siciliane. Fertile.

Calabrese × *Rupestris Ganzin* (I. G. 110).

Seme del 1893. Pubblicato nel 1902.

Vigore quasi uguale al precedente ed un poco superiore a quello dell'88; tralci lunghi, grossi e mezzanamente ramificati; resistenza alla siccità grandissima, ottima affinità, adattamento al calcare quasi uguale a quello del precedente. Fertile.

Questi tre ibridi si comportano egregiamente, occupano già un largo posto nella ricostituzione dei vigneti siciliani e sono anche diffusi nell'Italia continentale ed all'estero, specialmente in Spagna.

IBRIDI DI BERLANDIERI

(Porta-innesti).

Berlandieri × *Rupestris* (I. G. 446).

Seme del 1897 ottenuto ibridando il *Berlandieri* Resseguier N. 2 con la *Rupestris* Monticola. Assai vigoroso, specialmente dopo qualche anno, resistantissimo alla siccità, riprende discretamente bene per talea; è il solo che ho selezionato fra i *Berlandieri*-Americani.

Berlandieri × *Frappato* (I. G. 528).

Seme del 1894. Ottimo per vigore e per ripresa per talea; imprime molto potere fruttificante agli innesti.

Berlandieri × *Tremano* (I. G. 722).

Seme del 1894. Si segnala per vigore e per precocità di sviluppo; ha tutti gli altri meriti dei precedenti.

Berlandieri × *Regano* (I. G. 1257).

Seme del 1895. Ha tutti i requisiti ed eccelle ancora di più del precedente per vigore e precocità di sviluppo.

Berlandieri × *Brefano* (I. G. 1297).

Seme del 1895. Gareggia coi due precedenti per le sue ottime qualità.

Questi ibridi pubblicati tutti nel 1907 sono ancora poco diffusi in Sicilia, ma mi danno bene a sperare per l'avvenire. Da numerose esperienze, di cui alcune pubblicate ⁽¹⁾, mi risulta che la ricostituzione dei terreni più calcari e clorosanti è sperabile solo a mezzo degli ibridi *Vinifera*-*Berlandieri*; fra di essi, quelli che ho pubblicato ed altri più complessi in corso di esperimento, potranno rendere serii servizii.

IBRIDI PRODUTTORI DIRETTI.

Calabrese × *Rupestris Ganzin* (I. G. 88) (selezionato).

Seme del 1893. Ad uva rossa. Vigorosissimo e molto fruttificante; grappoli fitti alati, lunghi cm. 18, rifiorante, acini rotondi diametro mm. 14; polpa bianca dolce senza *foxè*, buccia mezzanamente colorata in rosso; maturazione precoce. Pubblicato nel 1905.

⁽¹⁾ G. Grimaldi, *Un'esperienza di porta-innesti in terreni calcari*. Palermo, A. Reber, 1907.

Calabrese × *Rupestris* Ganzin (I. G. 97).

Seme del 1893. Ad uva rossa. Vigorosissimo e fruttificante quando è adulto; grappoli lunghi cm. 16, non molto serrati, alati, acini rotondi, diametro mm. 14, uva dolce senza *foxè*; polpa bianca, buccia riccamente colorata in rosso; maturazione tardiva. Pubblicato nel 1905.

Frappato × *Rupestris* Ganzin (I. G. 317).

Seme del 1894. Ad uva bianca. Vigorosissimo e ben fruttificante, grappoli fitti, alati, lunghi cm. 15, acini rotondi, diametro mm. 13, buccia sottile, uva dolcissima esente di *foxè*, maturazione tardiva. Pubblicato nel 1905.

Frappato × *Rupestris* Ganzin (I. G. 553).

Seme del 1894. Ad uva rossa. Mezzanamente vigoroso, molto fruttificante sin da giovane; grappoli fitti, alati, lunghi cm. 21, ad acini rotondi, diametro mm. 12. Polpa dolce esente di *foxè*, buccia fortemente colorata in rosso, maturazione media. Pubblicato nel 1905.

Irappato × *Gamay* Couderc (I. G. 854).

Seme del 1895. Ad uva bianca. Vigoroso, molto fruttificante, grappoli lunghi cm. 17 non alati, ad acini serrati leggermente ovali, diametro maggiore mm. 15; uva dolce senza *foxè*, maturazione media, resistenza alla fillossera malsicura nei terreni difficili. Pubblicato nel 1905.

Calabrese × *Aramon-Rupestris* Ganzin (I. G. 929).

Seme del 1895. Ad uva rossa. Vigoroso e fruttificante, grappoli fitti lunghi cm. 19, alati, ad acini ovali, diametro maggiore mm. 15; buccia colorata mezzanamente in rosso, polpa bianca dolce, ma leggermente *foxè*, maturazione media. Resistenza alla fillossera malsicura nei terreni difficili. Pubblicato nel 1905.

Calabrese × *Aramon-Rupestris* Ganzin (I. G. 934).

Seme del 1895. Ad uva rossa. Estremamente vigoroso e fruttificante, grappoli fitti poco alati, lunghi cm. 17; polpa bianca dolce, buccia rossa molto colorata, acini rotondi di diametro mm. 17; maturazione media. Pubblicato nel 1906.

Calabrese × *Aramon-Rupestris* Ganzin (I. G. 935).

Seme del 1895. Ad uva rossa. Vigorosissimo e molto fruttificante, grappoli fitti non alati lunghi cm. 23; acini rotondi di diametro mm. 15; polpa bianca dolce, buccia rossa ricca di materia colorante; maturazione precoce. Pubblicato nel 1906.

Calabrese × *Aramon-Rupestris* Ganzin (I. G. 940).

Seme del 1895. Ad uva rossa. Vigoroso e molto fruttificante, grappoli lunghi cm. 31, abbastanza fitti, alati, ad acini poco ovali diametro maggiore mm. 16; polpa bianca, buccia leggermente colorata in rosso; uva dolcissima e senza *foxè*; maturazione tardiva. Pubblicato nel 1905.

Calabrese × *Aramon-Rupestris* Ganzin (I. G. 953).

Seme del 1895. Ad uva rossa. Molto vigoroso e fruttificantissimo, grappoli alati molto fitti, lunghi cm. 25, ad acini rotondi, diametro mm. 16; uva molto dolce ed esente di *foxè*, polpa bianca un poco dura, buccia rossa poco ricca di materia colorante, maturazione precoce. Pubblicato nel 1905.

Frappato × *Aramon-Rupestris* Ganzin (I. G. 1075).

Seme del 1895. Ad uva rossa. Vigoroso e molto fruttificante, grappoli alati lunghi cm. 25, ad acini serrati, un poco ovali, diametro maggiore mm. 16; uva dolce ed esente da *foxè*, polpa bianca, buccia ricca di materia colorante rossa; maturazione precoce. Pubblicato nel 1905.

Calabrese × *Gamay Coudere* (I. G. 1109).

Seme del 1895. Ad uva bianca. Vigorosissimo, fruttificante, grappoli alati, mezzanamente serrati, lunghi cm. 24 ad acini ovali, diametro maggiore mm. 16; uva dolcissima e del tutto esente da *foxè*, a buccia bianca tenera, maturazione precocissima; usabile anche come uva da tavola. Pubblicato nel 1905.

Uva di Troya × *Rupestris* Ganzin (I. G. 1132).

Seme del 1895. Ad uva rossa. Molto vigorosa e fruttificante, grappoli alati lunghi cm. 15, discretamente serrati, ad acini rotondi di mm. 14 di diametro, polpa dolce un poco dura, bianca venata in rosso, buccia molto ricca di materia colorante rossa; quasi esente da *foxè*, maturazione media. Pubblicato nel 1905.

Essi sono assai sparsi in Sicilia ove cominciano a dare risultati ottimi e ricevo tuttodi lettere molto incoraggianti da numerosi viticoltori che li sperimentano; cominciano a diffondersi nell'Italia continentale ed all'estero.

I vini di questi produttori furono giudicati buoni od ottimi ⁽¹⁾ dalla competente giuria dell'Esposizione Agricola di Catania, nonchè da numerose persone che li hanno degustati.

(1) *Sui vini di ibridi Grimaldi*. Palermo, Reber, 1908.

Ho lavorato quasi ininterrottamente per venti anni sull'ibridazione della vite e continuo a lavorarvi; il poco che ho potuto fare l'ho fatto esclusivamente da me, senza la collaborazione di chicchessia nè di qualsivoglia aiuto materiale o morale da qualsiasi persona od ente.

Mi lusingo che fra gli ibridi già pubblicati e quelli in corso di studio, ve ne siano tali da rendere servizii nella ricostituzione sia della Sicilia che del resto del bacino del Mediterraneo avente clima analogo.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente BLASERNA dà il triste annuncio della morte dei Soci stranieri: SORBY ENRICO CLIFTON, morto il 5 marzo 1908; era Socio straniero per la Cristallografia e Mineralogia sino dal 16 dicembre 1879; DE LAPPARENT ALBERTO, mancato ai vivi il 5 maggio 1908; era Socio straniero per la Geologia e Paleontologia sino dal 9 agosto 1899.

Colle norme prescritte dallo Statuto, l'Accademia procedette alla elezione del Presidente e del Vicepresidente. Lo spoglio dei voti diede il risultato seguente:

Per l'elezione del Presidente: Votanti 59. — BLASERNA ebbe voti 50; D'OVIDIO 1. — Schede bianche 8. — Eletto PIETRO BLASERNA (riconferma).

Per l'elezione del Vicepresidente: Votanti 59. — D'OVIDIO F. ebbe voti 58; COMPARETTI 1. — Eletto FRANCESCO D'OVIDIO (riconferma).

Queste elezioni, a termini dell'art. 15 dello Statuto accademico, saranno sottoposte all'approvazione di S. M. il Re.

L'Accademia approvò inoltre la Relazione della Commissione sindacatrice del bilancio accademico del 1907, letta dal Socio DINI, a nome anche dei Soci STRINGHER, relatore, e VOLTERRA.

CONCORSI A PREMI

Il Presidente BLASERNA dà comunicazione all'Accademia delle « Norme » le quali regoleranno i concorsi al « Premio Stanislao Cannizzaro », e che furono da lui formulate d'accordo col fondatore Socio straniero dott. MOND, e col Socio senatore CANNIZZARO.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Socio DINI, a nome del Socio BRIOSI, presenta i volumi 7°, 8° e 10° degli Atti dell'Istituto Botanico di Pavia. Manca il volume 9° perchè in corso di stampa, a causa di resultanze d'esperienze tuttora in corso.

Questi volumi contengono, oltre a relazioni e rassegne crittogamiche, 43 Memorie originali, illustrate da 64 tavole litografate, ecc. Si riferiscono tutte ed esclusivamente a ricerche eseguite nell'Istituto Botanico di Pavia dal suo direttore, dagli assistenti e da interni che ivi lavorano (Montemartini Luigi, Pollacci Gino, Farneti Rodolfo, Traverso Giovanni, Cozzani, Rota-Rossi, ecc.).

Sono ornati pure da 3 ritratti con cenni corrispondenti, di Agostino Bassi, di Moretti e di Federico Delpino.

E. M.
